Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Na-Malonester und Na-Acetessigester.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Paul Lungwitz.

aus Seelitz i. S.

Borna - Leipzig

Buchdruckerei Robert Noske

1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und Hantzsch.

Leipzig, den 22. Dezember 1909.

Der Procancellar.
K. Rohn.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546827_0121

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor **Dr. E. Beckmann,**

für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Dank bin ich

Herrn Privatdozent **Dr. J. Scheiber**

verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir jederzeit in der liebenswürdigsten Weise Rat und Unterstützung zuteil werden ließ.

An Parallelpublikationen sind erschienen:

J. Scheiber, Ber. 42, 1318 (1909): Über die Einwirkung von Chloriden zweibasischer Säuren auf Na-Malonester.

J. Scheiber, Ber. 42, 1441 (1909): Über die Einwirkung von Phtalylglycylchlorid auf Na-Acetessigester.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und theoretischer Teil . . . 1—40

Literaturzusammenstellung über die Einwirkung von Säurechloriden auf Na-Malonester und Na-Acetessigester . . . 40—43

Zusammenstellung der Literatur über Phtalylchlorid und Succinylchlorid . . . . . 43—44

Experimenteller Teil . . . . . 45—97

I. Über die Einwirkung von Säuredichloriden auf Na-Malonester und Na-Acetessigester . . . . . 45—97

A. Versuche mit Na-Malonester . . . . . 45—63

1. Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Malonester 45

Succinylmonomalonester 48

Verhalten des Succinylmalonesters gegen Phenylhydrazin 49

Succinyldimalonester 51

Verhalten des Succinyldimalonesters gegen Phenylhydrazin 51

2. Einwirkung von Glutarylchlorid auf Na-Malonester 52

Darstellung des Glutarylchlorids 52

Glutaryldimalonester 54

Glutaryldimalonester und Phenylhydrazin . . 54

3. Einwirkung von Adipinylchlorid auf Na-Malonester 55

Darstellung der Adipinsäure und ihres Chlorids 55

Adipinyldimalonester 58

Adipinyldimalonester und Phenylhydrazin . . 59

4. Verhalten von Phtalylmalonester gegen Phenylhydrazin und Brom 61

B. Einwirkung von Säuredichloriden auf Na-Acetessigester 63—87

1. Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Acetessigester 63

Bernsteinsäureacetessigester 65

Bernsteinsäureacetessigester und Phenylhydrazin 67

Succinyldiacetessigester 75

Seite

2. Einwirkung von Glutarylchlorid auf Na-Acetessigester 76
Glutaryldiacetessigester 77
Glutaryldiacetessigester und Phenylhydrazin . . 78
Glutarylbisphenylhydrazid 80
3. Einwirkung von Adipinylchlorid auf Na-Acetessigester 81
Adipinyldiacetessigester 81
Adipinyldiacetessigester und Phenylhydrazin . . 82
Adipinylbisphenylhydrazid 83
4. Versuche mit Phtalylacetessigester 84
Reduktion der Benzoylacetessigesterpyrazol-o-carbonsäure 85
Verhalten des Phtalylacetessigesters gegen Brom 87

C. Versuche mit Phtalylbenzoylaceton 87
Phtalylbenzoylaceton und Phenylhydrazin 88
Darstellung von Phtalyl-p-nitrophenylhydrazid . . . 90
Darstellung von Phtalyl-p-bromphenylhydrazid . . . 90

II. Über die Einwirkung von Phtalylglycylchlorid auf Na-Acetessigester . . . . . 92—97
Darstellung von 1. C-Phtalylglycylacetessigester 93
2. O-Phtalylglycylacetessigester 96
3. Diphtalylglycylacetessigester 96
Über das Verhalten von Phenylhydrazin gegen C-Phtalylglycylacetessigester 94
Zusammenfassung . . . . . 98—100

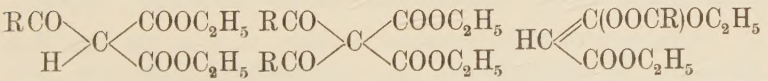
Theoretischer Teil.

Die Säurechloride sind im Laufe der Zeit als Hilfsmittel zu vielen interessanten synthetischen Versuchen herangezogen worden. Eine unzählige Menge neuer Verbindungen ist aus ihnen gewonnen worden, sei es dadurch, daß man das Chlor durch Wasserstoff, Cyan, die Aminogruppe usw. ersetzt hat, sei es dadurch, daß man die Säurechloride mit organischen Verbindungen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, Chlorsilber, Chlornatrium zur Reaktion brachte. Man denke hierbei nur an die Fruchtbarkeit der Schotten-Baumannschen Reaktion oder an die große Zahl der Verbindungen, die aus Säurechloriden mittels organischer Natriumverbindungen gewonnen worden ist. Von diesen Natriumverbindungen sind es insbesondere zwei: Na-Malonester und Na-Acetessigester, welche wegen ihrer bequemen Zugänglichkeit und großen Reaktionsfähigkeit in zahlreichen Fällen mit Säurechloriden zur Umsetzung gebracht worden sind.

Der Reaktionsverlauf der Einwirkung von Chloriden einbasischer Säuren[1]) auf die genannten beiden Natriumverbindungen ist Gegenstand sehr eingehender Studien gewesen, so daß hinsichtlich der Konstitution der entstandenen Ketonester nur wenige Zweifel herrschen.

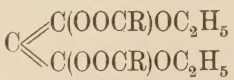
Rein theoretisch wären folgende Acylderivate zu erwarten:

A. Mit Na-Malonester:

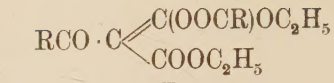


I. II. III.

[1]) vgl. die Zusammenstellung p. 40—43 dieser Arbeit.

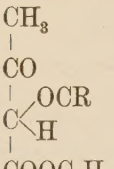


IV.

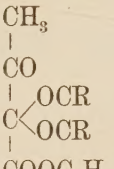


V.

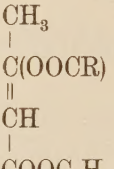
B. Mit Na-Acetessigester:



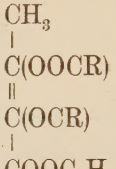
VI.



VII.



VIII.



IX.

Vom Malonester müßte man demnach je ein C- und O-Acylderivat, sowie drei verschiedene Diacylderivate gewinnen können, nämlich ein C-Diacyl-, ein O-Diacyl- und ein C-O-Diacylderivat.

Der Acetessigester hingegen läßt theoretisch[1]) nur vier Derivate zu: je ein C- und O-Monacylderivat, ferner ein C-Diacyl- und ein C-O-Diacylderivat.

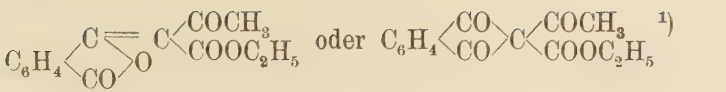
In Wirklichkeit ist aber die Zahl der sicher bekannten Verbindungen geringer, indem beim Malonester nur die Verbindungen I und II, beim Acetessigester hingegen nur VI, VIII und IX nachgewiesen sind. Die sich vom Malonester noch ableitenden Formen III, IV und V entstehen vielleicht auch, sind dann aber jedenfalls so labil, daß sie nur als Zwischenprodukte der Erzeugung von I und II gebildet werden und infolgedessen nicht nachgewiesen werden konnten. Hinsichtlich des Diacyldiacetessigesters VII ist die Meinung der einzelnen Autoren verschieden; so leugnen L. Claisen und E. Haase[2]) die Existenz eines C-Diacetylacetessigesters, während man mit C. Bülow[3]) für den Phtalylacetessigester Kohlenstoffdoppelverbindung annehmen muß:

---

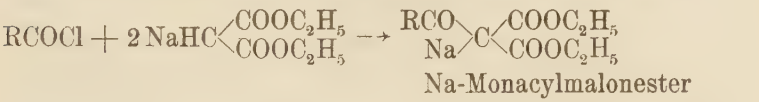
[1]) Da kein Di-Na-Acetessigester existiert, so kann man wohl auch Enolisation des Acetessigesters nach der Carboxaethylgruppe hin nicht annehmen.

[2]) Ber. 33, 1242 (1900).

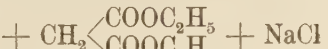
[3]) Ber. 38, 1906 (1905).

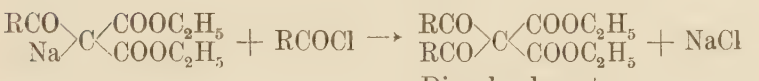


Was den Mechanismus der Umsetzung zwischen Säurechloriden und den Natriumverbindungen der beiden Ester anbetrifft, so neigte man früher zur Annahme eines durch folgende Formelbilder [2]) darstellbaren Reaktionsverlaufs:



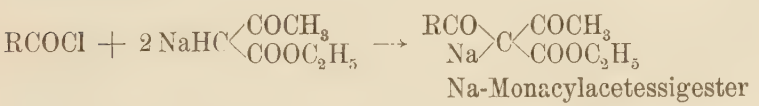
Na-Monacylmalonester



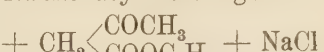


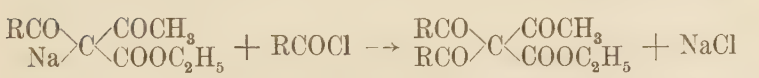
Diacylmalonester

bezw.



Na-Monacylacetessigester





Diacylacetessigester

In diesen Verbindungen nahm man also ausschließlich Bindung des Acyls an den Kohlenstoff der Methylengruppe an.

Nach neueren Untersuchungen [3]) muß indes für die Entstehung der C-acylierten Verbindungen die primäre Bildung mehr oder minder existenzfähiger O-Acylderivate angenommen werden. Isolierung solcher Verbindungen ist beim Malonester

---

[1]) vgl. p. 84 dieser Arbeit.

[2]) vgl. H. Schott, Ber. 39, 1986 (1896).

[3]) Claisen, Ber. 25, 1760 (1892); Nef, Ann. 276, 200 (1893); Ber. 26, 720 R (1893); Michael, Journ. f. pr. Ch. 37, 473 (1888).

bis jetzt noch nicht gelungen;[1]) dagegen konnte Claisen mit Hilfe der Schotten-Baumannschen Reaktion die O-Acylacetessigester bequem und einwandfrei darstellen.

Vor ihm hatte v. Pechmann[2]) als erster die Darstellung von Acylacetessigestern nach Schotten-Baumann ausgeführt, wobei er den erhaltenen Produkten C-Acylbindung zuschrieb, da sie mit denen übereinstimmten, welche aus Acylchlorid und Na-Acetessigester erhalten worden waren. L. Claisen[3]) änderte nun diese neue Acylierungsmethode insofern, als er das Ätzalkali anfangs durch Alkalicarbonat, später durch Pyridin ersetzte. Hierbei entstanden nun O-Acylacetessigester. Claisen vermochte indes diese nicht nur darzustellen, sondern es gelang ihm auch, die weit wichtigere Tatsache nachzuweisen, daß diese bei Gegenwart von Na-Acetessigester in C-Acylacetessigester[4]) übergeführt werden, die bei nochmaliger Acylierung C-O-Diacylacetessigester gaben. Einen C-Diacetylacetessigester konnte er nicht isolieren und leugnet infolgedessen, wie erwähnt, die Existenz von C-Diacylacetessigestern.[5])

Der Verlauf der Einwirkung von Säurechloriden auf Na-Acetessigester ergab sich nun als folgender:

I.
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(ONa) \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + RCOCl \xrightarrow{-NaCl} \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C(OOCR) \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

---

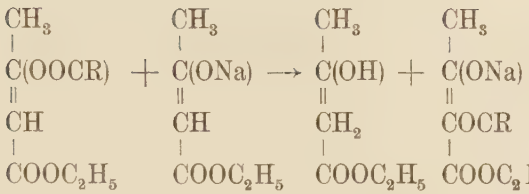
[1]) Claisen, Ber. 25, 1763 (1892), erklärt dies dadurch, daß Enolisation der Gruppe — $CO—CH_2—CO$ — nur dann stattfindet, wenn das Carboxyl einem Säureradikal und nicht wie hier einer Carboxaethylgruppe angehört.

[2]) Ber. 25, 410, 1040 (1892).

[3]) Ber. 27, 3183 (1894); Ann. 291, 65 (1896); Ber. 33, 1242 (1900).

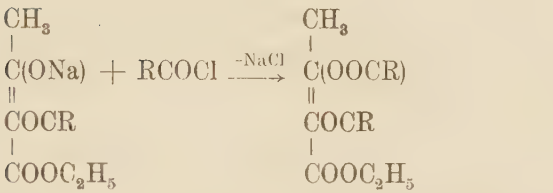
[4]) Hierauf ist wahrscheinlich auch die Bildung von C-Acylmalonestern begründet.

[5]) Ber. 33, 1244 (1900); Ann. 277, 205 (1894).



Na-Monacylacetessigester

II.



Diacylacetessigester.

Die Umlagerung soll nach Claisen[1]) nur bei Monacylacetessigestern vor sich gehen, während Diacylacetessigester als C-O-Derivate aufzufassen seien.

Die Frage nun, bewirkt der Na-Acetessigester nur intramolekulare Umlagerung der O-Verbindung in ein C-Derivat, oder greift er extramolekular in die Umsetzung ein, wurde durch einen Versuch von W. Dieckmann und R. Stein[2]) aufzuklären versucht. Es gelang diesen zu zeigen, daß bei der Einwirkung von O-Acetylacetessigester auf Na-Benzoylacetessigester sich nicht C-Acetylacetessigester bildete, sondern C-Acetyl-Benzoylessigester. Die Reaktion geht also extramolekular vor sich.

Bevor nun auf die Ergebnisse der Untersuchungen über die Reaktionsprodukte der Chloride zweibasischer Säuren mit

[1]) Claisen und E. Haase, Ber. 33, 3778 (1900); Ber. 36, 3677 (1903).

[2]) Ber. 37, 3392 (1904), während E. Erlenmeyer jun., Ann. 316, 77 (1901), W. Wislicenus und H. Körber, Ber. 34, 218, 3768 (1901). und v. Pechmann, Ber. 35, 665 (1902), den Vorgang als intramolekularen deuten. Bouveault und Bongert, Bull. soc. chim. (3) 27, 1163 (1902), bestreiten wieder die Ansicht von W. Wislicenus, der sich hierzu Ber. 38, 546 (1905) äußert.

Na-Malonester und Na-Acetessigester eingegangen sei, möge noch einiges über die Haftfestigkeit der Acyle an den Estern gesagt sein. Versuche hierüber sind hinsichtlich des Malonesters hauptsächlich von H. Schott,[1]) bezüglich des Acetessigesters von C. Bülow und E. Hailer[2]) ausgeführt worden.

H. Schott fand beim Vergleich der Einwirkung von Phenylhydrazin auf C-Acetyl-, C-Phenacetyl-, C-Diacetyl- und C-Diphenacetylmalonester, daß in den diacylierten Verbindungen eine Acylgruppe äußerst leicht abgespalten wird. Selbst aus den Monacylmalonestern wird Acyl noch leicht herausgenommen, wobei sich ergeben hat, daß die Acetylgruppe bedeutend fester sitzt als Phenacetyl, während dieses wieder fester als Benzoyl haftet.[3]) Die Abspaltung des Acyls findet also umso leichter statt, je negativer es ist.

Bei den Acylverbindungen des Acetessigesters verhält sich die Haftfestigkeit der Acyle anscheinend gerade umgekehrt, wie Bülow und Hailer bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf acylierte Acetessigester beobachtet haben. Das Acyl sitzt hier umso fester, je negativer es ist.[4]) Hiermit stände auch im Einklang, daß C-Diacetylacetessigester anscheinend nicht existiert; hinsichtlich anderer Diacylderivate dürfte indes eine Verallgemeinerung dieses Befundes nicht ohne weiteres zulässig sein.

Während die Untersuchung der Einwirkung einbasischer Säurechloride auf Na-Malonester und Na-Acetessigester mit zahlreichen Säurechloriden durchgeführt worden ist, lehrt eine

---

[1]) Ber. 29, 1985 (1896).

[2]) Ber. 35, 915 (1902); Japp und Klingemann, Ann. 247, 190 (1888).

[3]) M. B. Neuhäuser, Diss. Leipzig 1899, p. 10.

[4]) Die Negativität des Acyls soll mit Bülow, Ber. 35, 915 (1902), durch die Dissociationskonstante der zugehörigen Säure bestimmt sein. Vgl hierzu Claisen, Ber. 22, 1019 (1889); Ann. 277, 204 (1894), welcher das Gegenteil behauptet, also Acetyl negativer als Benzoyl ansieht, während die Benzoësäure stärker (K = 0,006) als Essigsäure (K = 0,0018) ist.

Durchsicht der Literatur hinsichtlich des Studiums der Reaktionsprodukte zweibasischer Säurechloride mit den genannten Natriumverbindungen das Bestehen großer Lücken. Denn die Zahl der zur Untersuchung herangezogenen Säuredichloride ist eine auffallend kleine. Es fanden sich nur Angaben über die Wirkungsweise von Phtalylchlorid,[1]) Terephtalylchlorid,[2]) Succinylchlorid[3]) und Campherylchlorid.[4])

Von diesen vier Dichloriden bietet das Terephtalylchlorid nichts Neues, da es sich, entsprechend dem Vorhandensein zweier COCl-Gruppen, vollkommen wie 2 Mol. eines einbasischen Säurechlorids verhält und deshalb Verbindungen liefert, deren Konstitution von vornherein feststeht.

Anders dagegen erweisen sich die drei andern Säuredichloride. Ihre Konstitution war aus der Literatur nicht klar ersichtlich, trotzdem sie Gegenstand äußerst zahlreicher Untersuchungen gewesen sind.

Anfänglich hat man ihnen die am nächsten liegende symmetrische Struktur zugeschrieben:

$$\left\{\begin{matrix}-COCl\\-COCl\end{matrix}\right.$$

Später glaubte man dann diese Auffassung zugunsten der folgenden Formulierung modifizieren zu müssen:

$$\left\{\begin{matrix}-C & =Cl_2\\ & >O\\-CO & \end{matrix}\right.$$

---

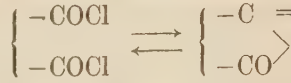
[1]) Mit Malonester: J. Wislicenus, Sitzungsber. Akad. Wiss. München 1884, 217; Ber. 17 R, 529 (1884); Ann. 242, 23 (1887). Mit Acetessigester: E. Fischer und H. Koch, Ber. 16, 651 (1883); C. Bülow, Ann. 236, 184 (1886); Ber. 38, 474, 1906 (1905); Diss. Niewerth, Leipzig 1889; Diss. Volkmann, Leipzig 1888.

[2]) Mit Malonester: A. Baeyer, Ber. 25, 1039 (1892); H. Ingle, Ber. 27, 2526 (1894).

[3]) Mit Malonester: Diss. Reubold, Leipzig 1897. Mit Acetessigester: E. Fischer und Koch, Ber. 16, 651 (1883).

[4]) Mit Malonester: A. Winzer, Ann. 257, 298 (1890).

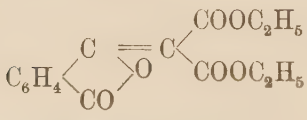
Hin und wieder finden sich in der Literatur auch Angaben, denen zufolge die genannten drei Chloride als tautomere Gemische beider Formen aufzufassen seien [1]):



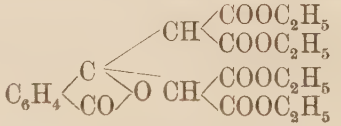
Bei näherer Beschäftigung mit den bekannten Phtalylverbindungen (Phtalylmalonester, Phtalylacetessigester, Phtalylbenzoylaceton und ähnlicher) ergab sich nun, daß die event. symmetrischen Formen dieser Verbindungen oft recht wenig oder gar nicht in Betracht gezogen worden sind. Es wird gezeigt werden, daß die Eigenschaften dieser Produkte, welche auch zum Beweise der asymmetrischen Konstitution der Dichloride herangezogen worden sind, sich ebensogut unter Annahme der symmetrischen Struktur oder teilweise nur durch diese erklären lassen.

Sobald als nun die Symmetrie der Derivate des Phtalylchlorids als auch des Succinylchlorids bewiesen sein wird, was im folgenden geschehen soll, wird die Annahme sowohl der asymmetrischen Struktur, als auch der tautomerer Gemische beider Formen hinfällig sein.

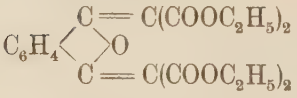
Bei der Umsetzung zwischen Phtalylchlorid und Na-Malonester hat J. Wislicenus [2]) drei verschiedene Reaktionsprodukte erhalten, denen er folgende Formeln zugeschrieben hat:



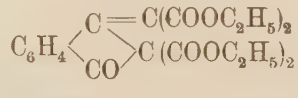
Phtalylmalonester



Phtalyldimalonester



oder



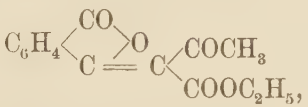
Phtaloxyldimalonester

[1]) s. Zusammenstellung der Literatur dieser Chloride p. 43—44 dieser Arbeit.

[2]) Sitzungsber. Akad. Wiss. München 1884, 217; Ber. 17 R, 529 (1884); Ann. 242, 23 ff. (1887).

Die gleichen Anschauungen finden sich in den Arbeiten aller seiner Schüler wieder, welche die Reaktionsprodukte von Phtalylchlorid mit den Na-Verbindungen anderer ähnlicher Substanzen untersucht haben.[1])

Bei der Behandlung von Phtalylchlorid mit Na-Acetessigester hat man mit Sicherheit nur ein Reaktionsprodukt, den Phtalylacetessigester, isolieren können. Er ist zum ersten Male von E. Fischer und H. Koch[2]) dargestellt worden, näher charakterisiert wurde er aber erst von C. Bülow,[3]) später auch von J. Wislicenus und dessen Schülern Niewerth und Volkmann.[4]) Die Formel des Esters soll die folgende sein:



ist also analog der des Phtalylmalonesters.

Über den Succinylacetessigester war in der Literatur nur eine kurze Bemerkung von E. Fischer und H. Koch[5]) zu finden, worin sie mitteilen, daß beim Zusammenbringen von Succinylchlorid mit Na-Acetessigester ein Öl entsteht, das sie aber nicht näher untersucht haben.

Hinsichtlich der Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Malonester waren in der allgemein zugänglichen Literatur keine Angaben zu finden. Erst nach Beendigung meiner Versuche fand ich bei genauer Durchsicht der Arbeiten von J. Wislicenus und seinen Schülern,[6]) daß dieser schon mit

---

[1]) O. Hüttig, Diss. Leipzig 1900; P. Volkmann, Diss. Leipzig 1888; E. Laudien, Diss. Leipzig 1897; P. Wand, Diss. Leipzig 1902.

[2]) Ber. 16, 651 (1883).

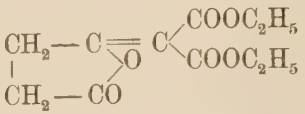
[3]) Ann. 236, 184 (1886); Ber. 38, 474, 1906 (1905).

[4]) Niewerth, Diss. Leipzig 1889; P. Volkmann, Diss. Leipzig 1888.

[5]) Ber. 16, 651 (1883).

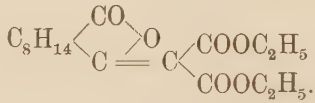
[6]) E. Beckmann, Ber. 37, 4861 (1904): Nekrolog auf J. Wislicenus.

Reubold[1]) hierüber gearbeitet hatte. Reubold hat nur einen Succinylmonomalonester aufgefunden, dem er die asymmetrische Konstitution erteilte:



Am Schlusse seiner Arbeit gibt er indes zu, daß der Beweis hierfür nicht mit der wünschenswerten Sicherheit habe erbracht werden können.

Bei der Einwirkung von Campherylchlorid auf Na-Malonester hat Winzer[2]) ebenfalls nur ein Reaktionsprodukt, den Campherylmalonester, gewinnen können. Er schreibt ihm gleichfalls asymmetrischen Bau zu:



Als Resultat der später des nähern mitgeteilten Versuche sei indessen schon hier erwähnt, daß dem

Pthalylmalonester,
Phtalylacetessigester und
Succinylmalonester

symmetrische Konstitution zuzuschreiben ist, während über den Campherylmalonester, Phtalyldimalonester und Phtaloxyldimalonester keine Versuche angestellt wurden.

Die vorliegende Arbeit ist nun aus dem Bedürfnisse heraus entstanden, vermittels zweibasischer Säuredichloride und den Natriumverbindungen der genannten beiden Ester reaktionsfähige Ketone von der Formel:

---

[1]) Reubold, Diss. Leipzig 1897.

[2]) Ann. 257, 298 (1890); O. Aschan, Ber. 28, 530 (1895); A. Haller, Bull. soc. chim. (3) 15, 934 (1896), halten Campherylchlorid für symmetrisch konfiguriert, dagegen asymmetrisch: L. Vanino u. E. Thiele, Ber. 29, 1728 (1896).

$$(CH_2)n\begin{cases} CO-CH\begin{cases} COOC_2H_5 \\ x \end{cases} \\ CO-CH\begin{cases} x \\ COOC_2H_5 \end{cases} \end{cases} \quad (x = COOC_2H_5 \text{ oder } COCH_3)$$

darzustellen, die zu weiteren synthetischen Versuchen benutzt werden sollten.

In der Tat wurden mit Glutarylchlorid und Adipinylchlorid die erwarteten Ester erhalten, im Einklang damit, daß beide Chloride nur als symmetrisch konstituiert beschrieben sind.[1])

Die Ausdehnung der Versuche auf Succinylchlorid erschien aus gleichem Grunde nicht nur wünschenswert, sondern ich hoffte gleichzeitig an ihm die eventuelle Brauchbarkeit des Ringschlusses bei Säuredichloriden der Form $CH_2\begin{cases} COCl \\ COCl \end{cases}$ bezw. $(CH_2)n\begin{cases} COCl \\ COCl \end{cases}$ mit Na-Malonester und Na-Acetessigester studieren zu können,[2]) um später bei obigen Ketonsäureestern Anwendung davon zu machen. Denn wie aus den Untersuchungen von J. Perkin jun.[3]) über die Einwirkung von Aethylenbromid und Trimethylenbromid auf Na-Malonester und Na-Acetessigester hervorgeht, findet ein Ringschluß im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-Br \\ | \\ CH_2-Br \end{matrix} + NaHC\begin{cases} COOC_2H_5 \\ x \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\begin{cases} COOC_2H_5 \\ x \end{cases} + NaBr + HBr \quad (x = COOC_2H_5, COCH_3)$$

äußerst leicht statt. Ich erhielt denn auch aus Succinylchlorid und Na-Malonester ein festes Reaktionsprodukt von der Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_6$,[4]) dessen Konstitution, ob symmetrisch oder

[1]) Symmetrische Konstitution haben folgende aliphatische Säuredichloride: Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacylsäure nach V. Auger, Ann. chim. phys. (6) 22, 289 (1891) und Étaix, Ann. chim. phys. (7) 9, 356 (1896).

[2]) Glutarylchlorid und Adipinylchlorid gaben mit den Estern keine zyklischen Verbindungen.

[3]) Ber. 19, 2040 (1886); Journ. of the Chem. Soc. 65, 578 (1894); 67. 113 (1895).

[4]) Es erwies sich dies identisch mit der von Reubold erhaltenen Verbindung.

asymmetrisch, bewiesen werden mußte, da nur Verbindungen symmetrischer Natur für den angegebenen Zweck eventuell brauchbar waren.

Neben dem festen Succinylmalonester gelang es auch, die Entstehung eines Succinyldimalonesters [1]) nachzuweisen. Dieser hat dieselben Eigenschaften wie Glutaryl- und Adipinyldimalonester, so daß für ihn symmetrische Struktur feststeht.

Succinylchlorid und Na-Acetessigester lieferten ebenfalls zwei Reaktionsprodukte, von denen eines fest war und als Bernsteinsäuremonacetessigester (Propionyl-acetessigester-β-carbonsäure)

$$HOOC-CH_2-CH_2-CO-CH\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

erkannt wurde.

Das zweite Produkt war ölig und konnte, da es sich nicht reinigen ließ, nicht mit der wünschenswerten Sicherheit charakterisiert werden. Doch dürfte es in Analogie mit dem Succinyldimalonester, Glutaryl- und Adipinyldiacetessigester sehr wahrscheinlich als Succinyldiacetessigester anzusehen sein.

Da man nun aus der Literatur ebensowenig über die Konstitution des Succinylchlorids als auch des Phtalylchlorids Klarheit erlangt und beide Chloride meist zusammen erwähnt werden, lag es nahe, diese Untersuchungen zur Ermittlung der Konstitution von Succinylmalonester auch auf den Phtalylmalonester und Phtalylacetessigester auszudehnen.

Als sehr gutes Charakteristikum für Ketone ist das Phenylhydrazin bekannt, weshalb es auch hier zur Prüfung der Konstitution der Ester herangezogen wurde, zumal seine Einwirkung auf Ketone, als auch Acylmalonester und Acylacetessigester genügend bekannt ist, um über die Natur der zur Diskussion stehenden Verbindungen Aufschluß zu geben.

Als primäre Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin

---

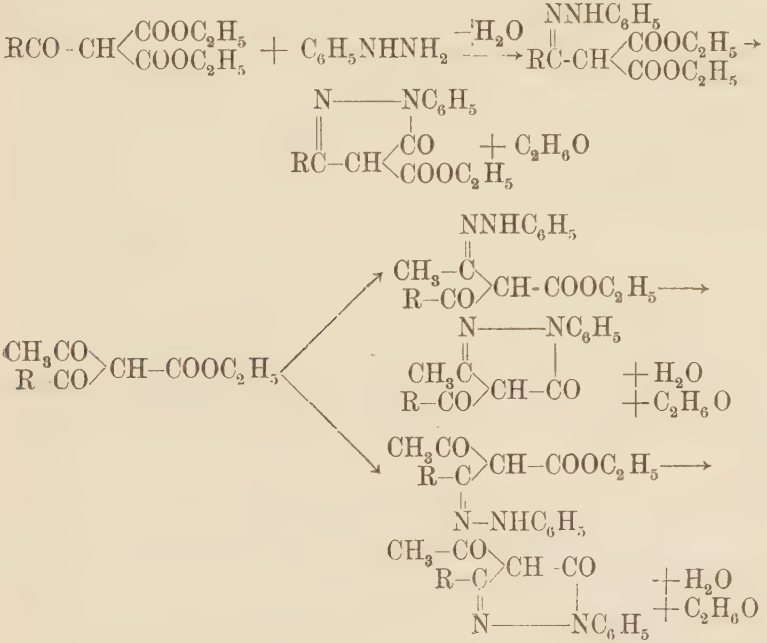
[1]) Reubold hat einen Succinyldimalonester nicht aufgefunden. Er hat zwar auch ein Öl erhalten, hat es aber nicht untersucht.

auf Ketone entstehen die Phenylhydrazone; diese erleiden aber je nach den im Molekül noch vorhandenen reaktionsfähigen Gruppen verschiedene Umwandlungen.

Als solche kommen in Betracht:

a) Pyrazolonbildung.[1])

Diese kann sowohl bei Acylmalonestern als auch Acylacetessigestern eintreten, da bei beiden Estern die hierzu notwendige Carboxaethylgruppe vorhanden ist:



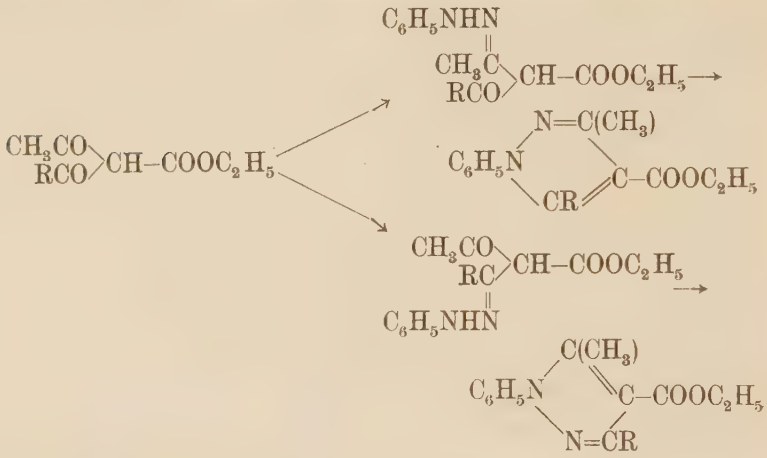
Bei den Acylacetessigestern sind demnach zwei Pyrazolone möglich, während die jeweils noch freie Carbonylgruppe des zweiten Acyls durch Umsetzung mit Phenylhydrazin zur

[1]) Als charakteristisches Reagens auf Pyrazolone dient alkoholisches Eisenchlorid, mit dem sie Violettfärbung geben.

Phenylhydrazonbildung Veranlassung geben kann, falls keine Abspaltung dieses Acyls erfolgt.

b) Pyrazolbildung.[1])

Diese kann nur bei 1,3-Diketonen stattfinden, weshalb sie hier nur für Acylacetessigester in Frage kommt.



Neben diesen zwei Produkten bilden sich ferner stets in größerer oder geringerer Menge oder ausschließlich

c) Phenylhydrazide.[2])

Sie entstehen dann, wenn das Acyl vom Ester abgespalten wird:

[1]) Zum Nachweis der Pyrazole dient die Knorrsche Pyrazolinreaktion, Ber. 26, 101 (1893).

[2]) Phenylhydrazide geben mit konz. H_2SO_4 und Eisenchlorid Rotfärbung (Bülowsche Reaktion). Auch einige Hydrazone geben diese Reaktion: A. Hamburger, Monatshefte 19, 450 (1898) und H. Meyer, Konstitutionsbestimmung organ. Verbindungen, 2. Aufl. 1909 p. 882.

wobei, wenn $x = CH_3CO$, Phenylhydrazin auch mit dem abgespaltenen Ester reagiert.

Die Menge des resultierenden Säurephenylhydrazids hängt von mehreren Umständen ab:

1. Von der Zahl der im Molekül vorhandenen Acylgruppen. Diacylmalonester mit Acylen einbasischer Säuren spalten z. B. eine Acylgruppe unter Hydrazidbildung leicht ab.[1]

2. Von der Reaktionstemperatur; je niedriger die Temperatur ist, um so weniger findet Zersetzung statt.[2]

3. Davon, ob man ohne Lösungsmittel, in Äther, Alkohol oder Eisessig arbeitet. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Hydrazidbildung in der Reihenfolge dieser Versuchsbedingungen verringert wird,[3] was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, daß die Ketonester in Eisessig stärker als in Alkohol und in Alkohol wieder stärker als in Äther enolisiert sind.[4] In dem fast indifferenten Äther und ohne Lösungsmittel scheinen sie vorwiegend Ketonester zu sein, auf welche Phenylhydrazin leicht aufspaltend einwirkt:

$$\begin{array}{l} RCO-\big|\,CH\langle^{COOC_2H_5}_{x} \\ \;\;+ \\ C_6H_5NHNH\big|\,H \end{array} \rightarrow RCONHNHC_6H_5 + CH_2\langle^{COOC_2H_5}_{x}$$

Löst man hingegen die Ester in Alkohol oder Eisessig und setzt nun Phenylhydrazin langsam hinzu, so kommt es

---

1) Diacylmonomalonester zweibasischer Säuren werden hingegen derart aufgespalten, daß entweder ein Phenylhydrazidpyrazolon, ein Diphenylhydrazid oder ein zyklisches Phenyhydrazid resultieren.

2) So gibt Adipinyldimalonester mit Phenylhydrazin nur bei guter Kühlung mit Eiswasser ein Dipyrazolon, andernfalls resultiert Adipinylbisphenylhydrazid.

3) A. Michael, Amer. Chem. Journ. 14, 481 (1892); H. Schott, Ber. 29, 1889 (1896); L. Bouveault und Bongert, Bull. soc. chim. (3) 27, 1905 (1902).

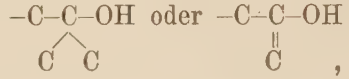
4) Succinylmalonester gibt z. B. in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin nur Succinylbisphenylhydrazid, in Eisessiglösung dagegen fast nur Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon.

viel leichter zur Hydrazonbildung; um so mehr, da das primär gebildete Phenylhydrazon sehr schnell zum Pyrazolon oder Pyrazol stabilisiert[1]) wird.

Da dem Phtalylmalonester, Phtalylacetessigester und Succinylmalonester Laktonformeln zuerteilt worden sind, möge noch einiges über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Laktone mitgeteilt sein. Hierbei handelt es sich nun in der Hauptsache darum, ob das Hydroxyl der zugehörigen Oxysäure primär, sekundär oder tertiär ist.[2])

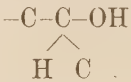
Im allgemeinen gilt folgendes:

I. Ist das Hydroxyl tertiär, also derart fixiert:



so findet Kondensation unter Wasseraustritt statt.

II. Ist es hingegen sekundär:

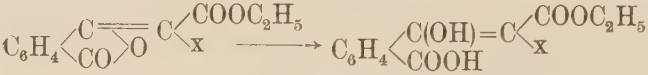


III. primär $-CH_2(OH)$ oder

IV. von Phenolcharakter

dann tritt Aufspaltung des Laktonringes unter Bildung eines Oxysäurephenylhydrazids ein.

Kommen für den Phtalylmalonester, Phtalylacetessigester und Succinylmalonester die Laktonformeln in Betracht, so würden ihnen Oxysäuren mit tertiärem Hydroxyl zugrunde liegen:



$$(x = COOC_2H_5 = COCH_3)$$

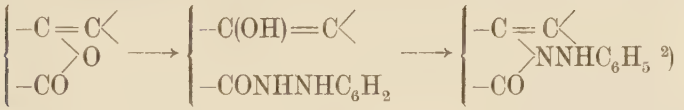
---

[1]) Hierüber geben die Literaturstellen unter Anmerkung 1 S. 15 auch Auskunft.

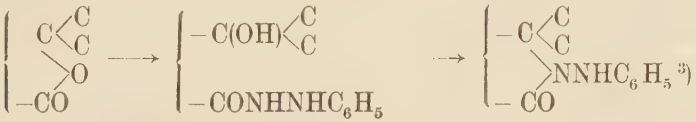
[2]) vgl. hierzu H. Meyer, Konstitutionsbestimmung organ. Verbindungen 2. Aufl. (1909) p. 615—616.

Hieraus sollte man folgern können, daß sie sich ähnlich wie die Laktone tertiärer Oxysäuren gegen Phenylhydrazin verhalten sollten. Als Analoga wären zu nennen: Benzalphtalid, Fluoran, Diphenylphtalid, Phenolphtaleïn und Fluoresceïn. Diese reagieren indessen nicht im mindesten in der Kälte mit Phenylhydrazin und meist auch nur beim Kochen der Komponenten ohne Lösungsmittel.[1])

Dabei resultieren Produkte, deren Entstehung in folgender Weise zu formulieren ist:



bezw.



Hierzu steht das Verhalten der drei Ester: Succinylmalonester, Phtalylmalonester und Phtalylacetessigester gegen Phenylhydrazin in starkem Gegensatz. Denn diese Ester reagieren mit Phenylhydrazin äußerst leicht, selbst bei Inne-

[1]) Ber. 19, 1706 (1886), V. Meyer und F. Münchmeyer mußten Phenylhydrazin mit Phtalid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzen. Ber. 26, 1271 (1893), nach R. Meyer u. E. Saul reagieren Phenylhydrazin und Fluoran oder Diphenylphtalid erst beim Kochen miteinander. Ephraim, Ber. 26, 1376 (1893): Benzalphtalid reagiert mit Phenylhydrazin erst beim Kochen der alkoholischen Lösung. L. Gattermann, Ber. 32, 1133 (1899), mußte Fluoresceïn mit Phenylhydrazin direkt erhitzen, damit Einwirkung stattfand. Ebenso reagiert Phenolphtaleïn mit Phenylhydrazin erst beim Kochen der Komponenten ohne Lösungsmittel; beim Kochen in Alkohol oder Eisessig war keine Einwirkung zu konstatieren, wovon ich mich durch eigene Versuche überzeugte.

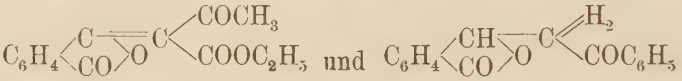
[2]) Ber. 19, 1706 (1886).

[3]) Ber. 26, 1271 (1893).

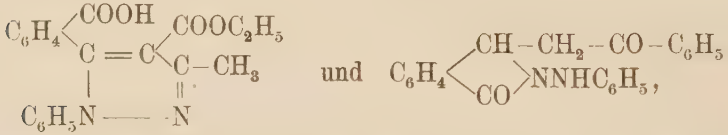
haltung mildester Reaktionsbedingungen und größter Fürsorge für gute Kühlung. Die entstandenen Produkte sind außerdem auch ganz anders konstituiert.

Man könnte freilich den Einwand machen, daß Laktone mit gehäuften negativen Gruppen an einem Kohlenstoffatome sich anders verhalten und insbesondere Spaltung des Laktonringes durch Phenylhydrazin erleiden könnten. Dem widerspricht aber wieder der Umstand, daß Häufung negativer Gruppen im allgemeinen die Stabilität des Laktonringes erhöht.

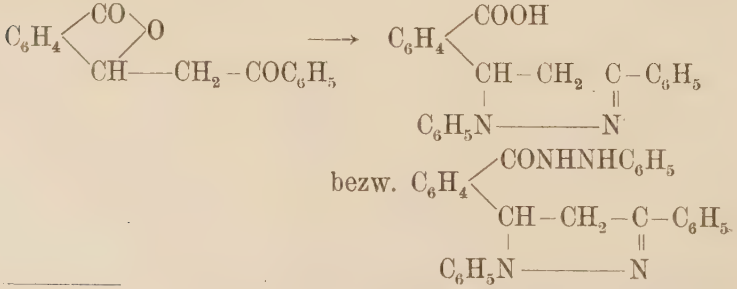
Als Beispiel für die sich ergebenden Widersprüche bei Annahme der laktoiden Struktur der zur Diskussion stehenden Ester möge der Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylacetessigester dem auf Phtalidmethylphenylketon[1]



gegenübergestellt sein. Als Reaktionsprodukte resultieren folgende Substanzen:

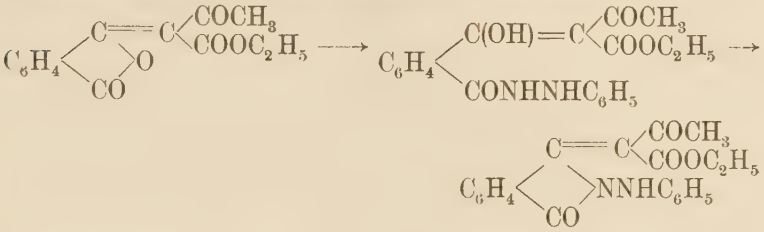


während man, die Richtigkeit der Laktonformel für Phtalylacetessigester vorausgesetzt, von Phtalidmethylphenylketon folgendes Produkt erwarten sollte:

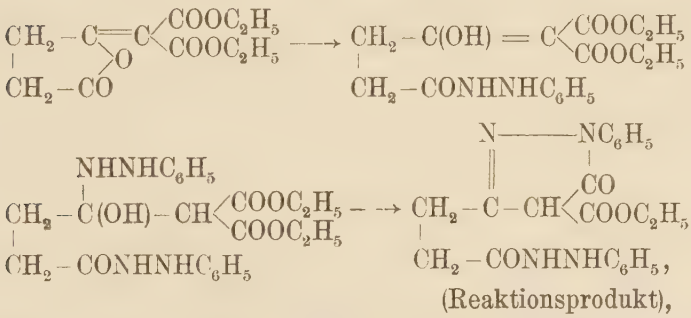


[1]) A. Hamburger, Monatshefte 19, 443 (1886). Im Phtalidmethylphenylketon ist das OH der zugehörigen Oxysäure sekundär; die Aufspaltung unter Bildung des Oxysäurephenylhydrazids müßte somit ziemlich leicht erfolgen, trotzdem reagieren die Substanzen erst beim Erhitzen.

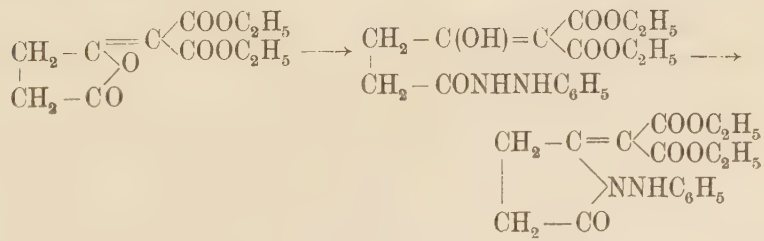
Nimmt man hingegen den Reaktionsverlauf beim Phtalidmethylphenylketon als richtig an, so müßte ein laktoider Phtalylacetessigester folgendermaßen reagieren:



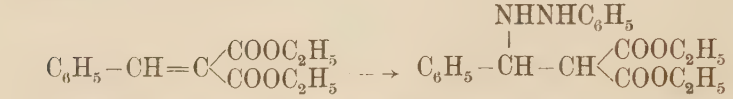
Ähnliches gilt auch für den Succinylmalonester. Auf den ersten Blick mag es allerdings scheinen, als ob er asymmetrisch konfiguriert sein müsse:



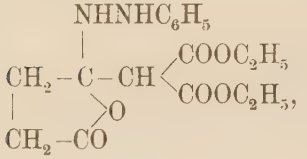
indem bei Annahme leichter Aufspaltung erst das Oxysäurephenylhydrazid entstände, aus dem dann leicht das Phenylhydrazon bezw. dessen Umwandlungsprodukt resultieren könnte. Nur ist hierbei nicht einzusehen, warum der Reaktionsverlauf nicht derart sein sollte:

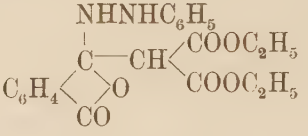


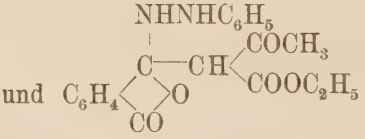
Ferner sei noch auf eine von J. Goldstein[1]) gemachte Beobachtung hingewiesen, die gegen die Laktonnatur der von mir untersuchten Substanzen spricht. Dieser fand nämlich, daß Benzalmalonester äußerst leicht ein Molekül Phenylhydrazin addiert:



Wären nun Succinylmalonester, Phtalylmalonester und Phtalylacetessigester Laktone, so müßten sie sehr wahrscheinlich die gleiche Reaktion zeigen und die Anlagerungsprodukte liefern:







Es hat indessen keines davon isoliert werden können. Nimmt man trotzdem an, daß diese Addition des Phenylhydrazins stattfände, so hätte man ein Lakton, dessen zugehörige Oxysäure ein sekundäres Hydroxyl enthielt, freilich mit dem Unterschiede, daß die vierte Valenz des betreffenden Kohlenstoffatomes nicht durch Wasserstoff, sondern durch Stickstoff abgesättigt ist:

Selbst wenn diese Bindungsänderung die Aufspaltung des Laktonringes begünstigen sollte, so dürfte sie doch vielleicht nicht schon bei 0° vor sich gehen, wenn man in Betracht

[1]) Ber. 28, 1450 (1895); 29, 813 (1896).

zieht, daß Laktone von Oxysäuren mit wahrem, sekundärem Hydroxyl erst bei längerem Erhitzen durch Phenylhydrazin aufgespalten werden (z. B. Phtalid). Selbst Valerolakton reagiert erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Phenylhydrazin.[1])

Es zeigt sich also, daß die asymmetrische Form der drei Ester nicht in Frage kommen kann. Im Gegensatz hierzu vermag die symmetrische Struktur die Eigenschaften der Ester aufs beste zu erklären. Es möge deshalb erlaubt sein, etwas näher auf die einzelnen Verbindungen einzugehen und die detaillierten Beweise für ihre Struktur anzugeben. In erster Linie sei dabei der

Succinylmalonester

näher charakterisiert. Wie schon einmal erwähnt, ist er zum ersten Male von Reubold entdeckt und in dessen Dissertation beschrieben worden. Reubold legt ihm auf Grund der Analogie mit dem Phtalylmalonester und wegen einer von V. Auger mitgeteilten Beobachtung, der zufolge das Succinylchlorid mit 90% aus der asymmetrischen Form bestehen soll, laktoide Konfiguration bei.

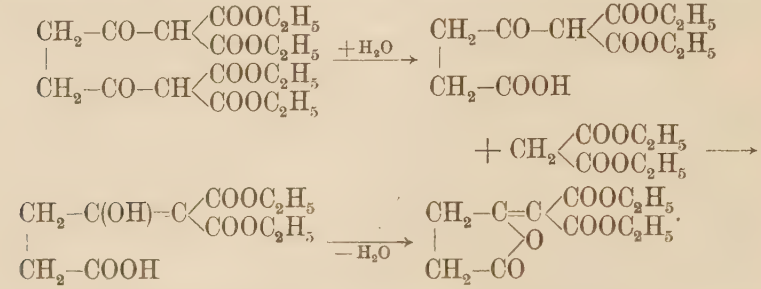
Der erste dieser Gründe ist nun sofort hinfällig, sobald bewiesen ist, daß Phtalylmalonester symmetrisch konfiguriert ist, was später versucht werden soll. Der zweite Grund, die Tautomerie des Succinylchlorids, fällt ebenfalls, da sie keineswegs bewiesen und zudem von den verschiedensten Seiten bezweifelt worden ist.[2])

Für die symmetrische oder Diketonkonstitution sprechen folgende Tatsachen:

1. Es existiert ein symmetrischer Succinyldimalonester, und zwar war die an diesem erzielte Ausbeute[3]) größer als den 10% symmetrischen Succinylchlorids, die Auger zugibt, entsprechen. Man könnte zwar geneigt sein, für eine lakton-

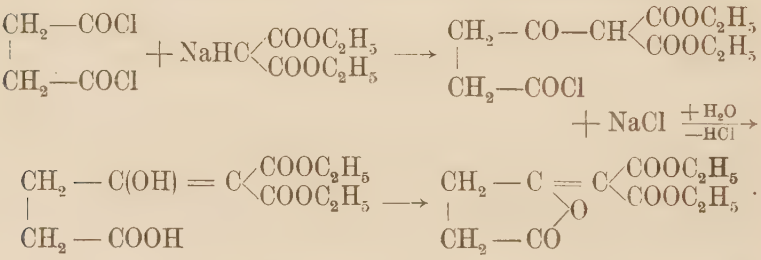
[1]) W. Wislicenus, Ber. 20, 401 (1887).
[2]) s. die Literaturzusammenstellung p. 44 dieser Arbeit.
[3]) vgl. Anm. 1 p. 46 dieser Arbeit.

artige Struktur des Succinylmalonesters eine Entstehungsart anzunehmen, wie sie nachstehend schematisch angedeutet ist:



Der Succinyldimalonester ist indessen eine so beständige Verbindung, daß er kurz andauernde Behandlung mit Wasserdämpfen verträgt, weshalb es ganz unwahrscheinlich ist, daß er das Ausgangsmaterial für den Succinylmalonester darstellen kann.

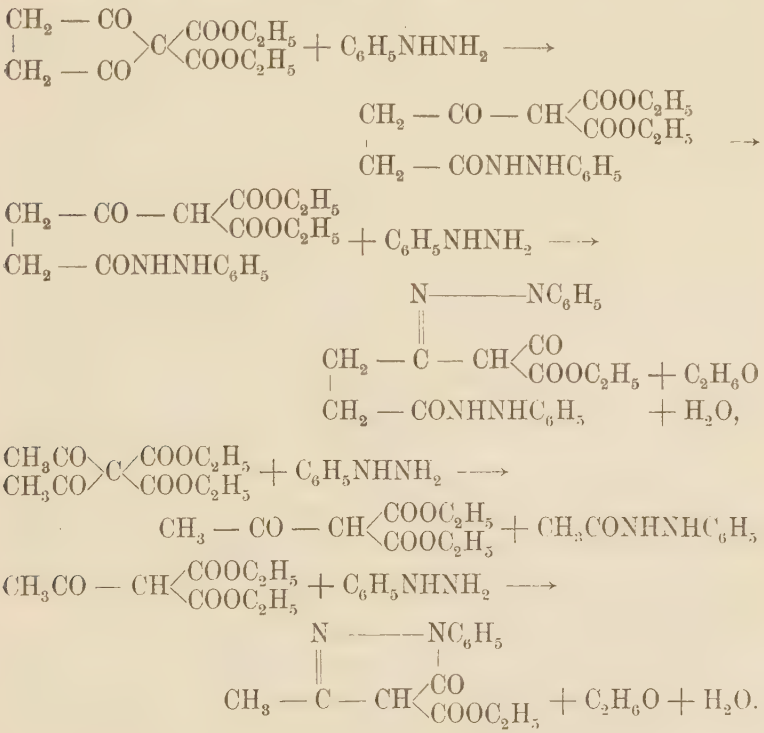
Weiter könnte zur Erklärung der Laktonformel eingewendet werden, daß von den zwei COCl-Gruppen nur eine mit Na-Malonester reagierte, während die andere erst auf Zusatz von Wasser umgesetzt und in die Säure umgewandelt würde:



Dieser Reaktionsverlauf ist aber auch nicht wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß Na-Malonester im Überschusse, also 2 Mol. auf 1 Mol. Chlorid, vorhanden war, und die Dauer der Umsetzung ohne Änderung des Resultates variiert werden konnte.[1])

[1]) vgl. hierzu das über den Phtalylacetessigester p. 33 dieser Arbeit Mitgeteilte.

2. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester verläuft ganz in dem Sinne, wie in Hinsicht auf die symmetrische Formel vorauszusehen war. Von den beiden am Methylenkohlenstoffatome des Malonesters haftenden Carbonylgruppen wird die eine, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, welche über die Haftfestigkeit der Acyle am Malonester gemacht sind, abgespalten und zur Phenylhydrazidbildung herangezogen. Die andere Carbonylgruppe hingegen bleibt am Malonester bestehen und setzt sich mit weiterem Phenylhydrazin zum Phenylhydrazon um, das sich unter Alkoholabgabe sofort in das Pyrazolon umwandelt. Der Succinylmalonester zeigt also genau dasselbe Verhalten, wie der Diacetylmalonester, nur daß natürlich hier das Phenylhydrazid abgetrennt wird. Zur bessern Anschauung mögen beide Reaktionen nebeneinander gestellt sein:



Die früher (S. 19) erwähnte Möglichkeit der Entstehung des Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolons erscheint dieser Bildungsweise gegenüber entschieden als benachteiligt.

3. Nur bei Annahme symmetrischer Konstitution sodann lassen sich die Enolisationserscheinungen des Esters erklären, welche vermittels alkoholischen Eisenchlorids, dem bequemsten und sehr zuverlässigen Mittel zur Erkennung enolisierter Ketonester,[1]) beobachtet wurden.

Die frisch bereitete alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid (1—2 Tropfen) keine Färbung. Starke Rötung tritt jedoch ein:

a) beim Stehen der Lösung nach 10—15 Minuten,

b) beim Kochen nach ca. 1 Minute,

c) sofort, wenn man den Ester für sich in einem Reagenzglas auf dem Wasserbade schmilzt, dann in Alhohol löst und Eisenchlorid hinzufügt.

Man könnte zwar behaupten, daß sich infolge Aufspaltung eines eventuell vorhandenen Laktonringes ein Enolester bilden könne:

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - C = C\left\langle\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array}\right. & \xrightarrow{+H_2O} & CH_2 - C(OH) = C\left\langle\begin{array}{l}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{array}\right. \\ \mid \qquad\quad \rangle O & & \mid \\ CH_2 - CO & & CH_2 - COOH \end{array}$$

Dies steht aber mit dem allgemeinen Verhalten der Laktone in großem Widerspruch, indem es wohl einzig dastehen dürfte, wenn ein Lakton durch bloßes Schmelzen oder durch Kochen mit Alkohol zur Oxysäure aufgespalten würde; im Gegenteil müßte gerade dadurch Laktonisierung begünstigt werden.

Die Eisenchloridreaktion des Esters steht zudem mit dem Verhalten des Acetylmalonesters im besten Einklang. Denn nach J. W. Brühls[2]) spektrometrischen Messungen enolisieren sich diese Ester, und zwar an der Gruppe

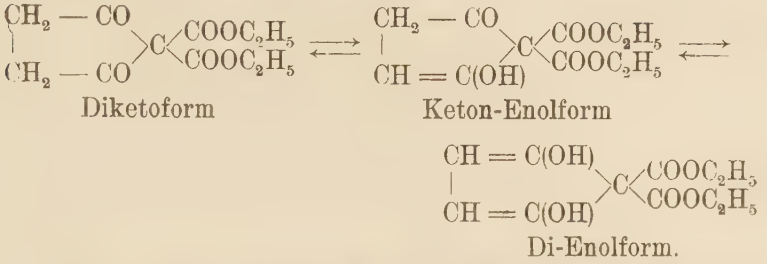
$$CH_3 - CO - \rightleftarrows CH_2 = C(OH) -,$$

---

[1]) s. hierüber: J. Schmidt, Jahrb. d. organ. Ch. 1908 p. 22—24.

[2]) Ber. 27, 2384 (1894).

so daß hiernach der Succinylmalonester in folgenden drei Formen reagieren kann:



Diketoform Keton-Enolform

Di-Enolform.

4. Die leichte Spaltbarkeit des Esters durch Wasser oder Alkalien spricht auch eher für die symmetrische Formel, als für das Vorhandensein eines Laktonringes, weil ja ein zyklischer Komplex um so labiler ist, je mehr negative Gruppen an einem Atome des Ringes vorhanden sind.[1])

5. Reubold hat den Succinylmalonester vergebens mit Na-Malonester zur Reaktion zu bringen versucht. Es steht dies im Widerspruche mit den Erfahrungen, die von Vorländer,[2]) Michael[3]) und anderen hinsichtlich der Addition von Na-Malonester an ungesättigte Säureester gemacht sind, zu denen die Verbindung bei Annahme asymmetrischer Struktur zu rechnen wäre.

6. Der Ester vermag auch kein Brom zu addieren, sondern dieses wird nur als Substituent an Stelle von Wasserstoff aufgenommen, was der Laktonformel ebenfalls widerspricht.[4])

7. Ferner hat Reubold noch die Einwirkung von Natrium-Alkoholat auf die Substanz studiert. Er erhielt dabei ein Additionsprodukt, aus dem durch Säuren das Natrium herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt werden konnte.

---

[1]) s. die Angaben von W. Wislicenus, Ann. 246, 351 (1888), die geringe Beständigkeit des Diketohydrindencarbonsäureesters und anderer Verbindungen von ähnlichem Charakter betreffend.

[2]) Ann. 293, 298 (1906); Vorländer und Herrmann, Abhdlg. der Naturf.-Ges. Halle 21, 251 (1899).

[3]) Journ. f. pr. Ch. (2) 35, 349 (1887).

[4]) Reubold, Diss. Leipzig 1897, p. 5—16 u. 28.

Die dabei resultierende Verbindung ist ein Öl, besitzt sauren Charakter und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Violettfärbung. Die Elementaranalyse wies auf das Vorliegen einer Verbindung

$$C_2H_5 \cdot OOC - CH_2 - CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \quad \text{hin.}$$

Für die Entstehungsweise dieser Substanz läßt Reubold sowohl die symmetrische als auch die asymmetrische Konstitution gelten, denn er gibt beide Gleichungen an:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} CH_2-C= \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} C\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOC_2H_5 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-C(ONa)=C\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\text{II.} \quad \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \rangle C\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOC_2H_5 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-CO-CNa\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Die Na-Verbindung unter I. soll dabei hinsichtlich ihrer Konstitution der unter II. gleichwertig sein.

Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne ist auch hier möglich, sobald man berücksichtigt, daß nach Liebermann[1]) die Addition von Na-Alkoholat an ungesättigte Malonester stets derart verläuft:

$$RCH = C\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOC_2H_5 \rightarrow \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ RCH-CNa\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

Die Na-Verbindung kann also nur nach Gleichung II entstanden sein.

Diese angeführten Gründe dürften wohl genügen, um für den Succinylmalonester symmetrische Konstitution wahrscheinlich zu machen. Rückwärts kann aus diesem Befunde — auch mit Bezug auf die Existenz eines symmetrischen Succinyldimalonesters — dem Succinylchlorid symmetrischer Bau zugeschrieben werden.

---

[1]) Ber. 26, 1876 (1893).

Phtalylmalonester.[1])

Auf Grund seiner Untersuchungen erteilte J. Wislicenus dem Phtalylmalonester asymmetrische Konstitution und führte folgende Beweise dafür an:

1. Der Ester wird durch Ammoniak in seine Komponenten bezw. deren Amide gespalten.

2. Durch Zink und Eisessig wird er zu Benzylmalonester-O-Carbonsäure reduziert:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_2-CH\end{cases}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

3. Gibt er mit Natriumaethylat eine Verbindung, die bei mehrtägigem Erhitzen mit Jodaethyl auf 100° ein Öl liefert, das beim Verseifen in Phtalsäure und Aethylmalonsäure zerfällt. Ersetzt man das Jodaethyl durch Chloressigester, so resultiert nach $1^1/_2$ tägigem Erhitzen auf 100 ° eine Verbindung, die beim Verseifen Benzoyl-O-Carbonsäure-Aethenyltricarbonsäure

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\CO-C\end{cases}\begin{matrix}(COOH)_2\\CH_2-COOH\end{matrix}$$

liefert, welche leicht in Phtalsäure und Aethenyltricarbonsäure zerfällt.

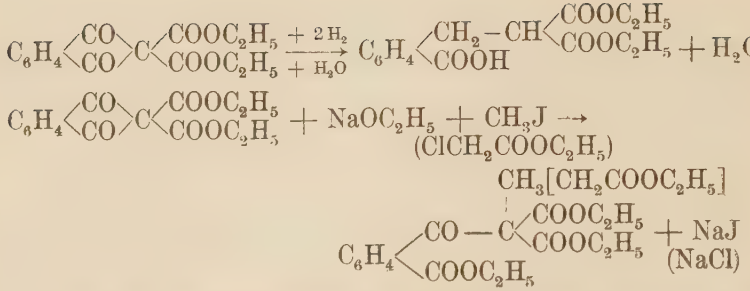
Hiermit glaubt J. Wislicenus die Asymmetrie des Phtalylmalonesters bewiesen zu haben; es ist jedoch leicht einzusehen, daß symmetrischer Phtalylmalonester

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

bei den gleichen Umsetzungen dieselben Resultate geben muß, wie die folgenden Gleichungen lehren:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,NH_3 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

[1]) Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. München 1884, 217; Ber. 17 R., 529 (1884); Ann. 242, 23 ff. (1887).



Direkt gegen die asymmetrische und somit zugunsten der symmetrischen Struktur des Phtalylmalonesters sprechen aber noch zwei Gründe:

α) Er addiert kein Brom, was auch schon von J. Wislicenus beobachtet worden ist; es resultiert vielmehr nach längerem Stehen eine geringe Menge eines öligen Produktes, das durch Substitution oder Zersetzung entstanden sein mag. In der Hauptsache bleibt der Ester unverändert.

β) Mit Phenylhydrazin setzt er sich stets nur in der Weise um, daß unter Abspaltung des Malonesters Phtalylmono- oder Phtalyldiphenylhydrazid entstehen. Selbst bei sorgfältigster Kühlung mit Eiswasser und Benutzung von Äther oder Eisessig als Lösungsmittel für beide Komponenten blieb das Resultat das gleiche. Das Phtalylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon, welches analog dem Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon erwartet wurde, konnte nicht isoliert werden. Man kann sich diesen Reaktionsverlauf nur dadurch erklären, daß der Phtalylmalonester erstens keine enolisierbare Gruppe besitzt und daß zweitens die Haftfestigkeit von Phtalyl am Malonester geringer ist als die des Acetyls bezw. Succinyls.[1])

Annahme symmetrischer Struktur dürfte deshalb auch für den Phtalylmalonester berechtigt sein.

Phtalylacetessigester.

Diesem Ester erteilte C. Bülow[2]) auf Grund seiner

[1]) vgl. hierzu p. 6 dieser Arbeit.

[2]) Anm. 236, 184 (1886); Ber. 38, 474, 1906 (1905).

Untersuchungen die Laktonformel, die dann später auch von J. Wislicenus und seinen Schülern[1]) angenommen worden ist. Als Beweise der asymmetrischen Formulierung werden folgende Tatsachen angeführt:

1. Zerfall des Esters in Phtalylessigsäure, Essigsäure und Alkohol beim halbstündigen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 65°.

2. Behandelt man den Ester mit Ammoniak, so treten Phtalyldiamid und Phtalimid auf, während Acetessigester frei wird.

3. Zink und Eisessig reduzieren ihn zu Benzylacetessigester-o-Carbonsäure.

4. Mit Phenylhydrazin soll er ein Phtalylacetessigesterphenylhydrazon geben.

Hierzu sei nun folgendes bemerkt. Die Beweise unter 1—3 lassen keine Entscheidung zwischen der asymmetrischen und symmetrischen Konfiguration zu, denn eine Verbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$$

müßte bei diesen Reaktionen gleiches Verhalten zeigen, wie nachstehende Gleichungen verdeutlichen:

1. $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O \longrightarrow$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-CH\\COOH\end{matrix}<\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow[-CH_3COOH\ -C_2H_6O]{+2H_2O}$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-CH_2-COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_4\begin{matrix}C(OH)=CH-COOH\\COOH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{matrix}C=CH-COOH\\\quad O\\CO\end{matrix}$$

Phtalylessigsäure.[2])

---

[1]) Niewerth, Diss. Leipzig 1889; P. Volkmann, Diss. Leipzig 1888.

[2]) Roser, Ber. 17, 2621 (1884): „Die Säuren, welche die Atomgruppe $C_6H_4\begin{matrix}CO-CH=\\COOH\end{matrix}$ enthalten, gehen unter Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in Laktone $C_6H_4\begin{matrix}C=C=\\\quad O\\CO\end{matrix}$ über“.

2. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$ $\xrightarrow{+2NH_3}$ $C_6H_4\langle\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}$ bezw.

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle NH + CH_2\langle\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\cdot$$
$$+ NH_3$$

3. $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$ $\xrightarrow[+H_2O]{+2H_2}$

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH\langle\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\\COOH\end{matrix} + H_2O$$

Benzylacetessigester-o-Carbonsäure.

Der Beweis unter 4., d. h. also die Entstehung eines Phtalylacetessigesterphenylhydrazons, scheint allerdings sehr für die Laktonnatur des Esters zu sprechen, da er das Vorhandensein nur einer Ketongruppe wahrscheinlich macht. Auffällig war hierbei nur, daß dieses Phenylhydrazon von der angenommenen Struktur

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C=C\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\C-CH_3\\\|\\NNHC_6H_5\end{matrix}\\O\\CO\end{matrix}\rangle$$

kein Pyrazolon lieferte. Selbst dann nicht, wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure, Eisessig oder Essigsäureanhydrid erhitzt wurde. Dieser auffällige Widerstand gegen die Pyrazolonbildung hat C. Bülow[1]) Veranlassung zu theoretischen Spekulationen gegeben, die allerdings im Hinblick auf die weiter unten stehenden Tatsachen modifiziert werden müssen. Das vermeintliche Phenylhydrazon wurde auch durch Kochen mit 30 %iger Kalilauge nicht gespalten, sondern es trat nur Verseifung ein. Außerdem reduzierte es, wie ich feststellen konnte, Fehlingsche Lösung selbst beim längeren Kochen nicht.

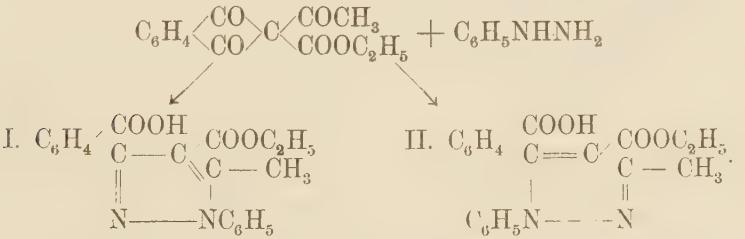
Es sind dies alles Tatsachen, welche mit den Eigenschaften eines Phenylhydrazons nicht im Einklang stehen. Die Formulierung Bülows war somit sehr wahrscheinlich nicht richtig. Als weiterer Grund gegen die obige Auffassung

[1]) Ber. 38, 1906 (1905).

kommt zudem noch der hinzu, daß sich die Verbindung schon in der Kälte in Natriumcarbonatlösung unter Kohlensäureentwicklung löst. Die ihm zugeschriebene Laktonnatur schien dadurch ebenfalls sehr in Frage gestellt; dieses Verhalten wies vielmehr unzweifelhaft auf das Vorhandensein einer COOH-Gruppe hin.

Sichere Entscheidung über die Natur der Substanz brachte jedoch der positive Ausfall der Knorrschen Pyrazolinreaktion,[1]) wonach die Verbindung als Pyrazol anzusehen war.

Für eine Pyrazolbase ergibt sich dieselbe Bruttoformel wie für das Phenylhydrazon, was ein Blick auf nachstehende Gleichung ohne weiteres lehrt:



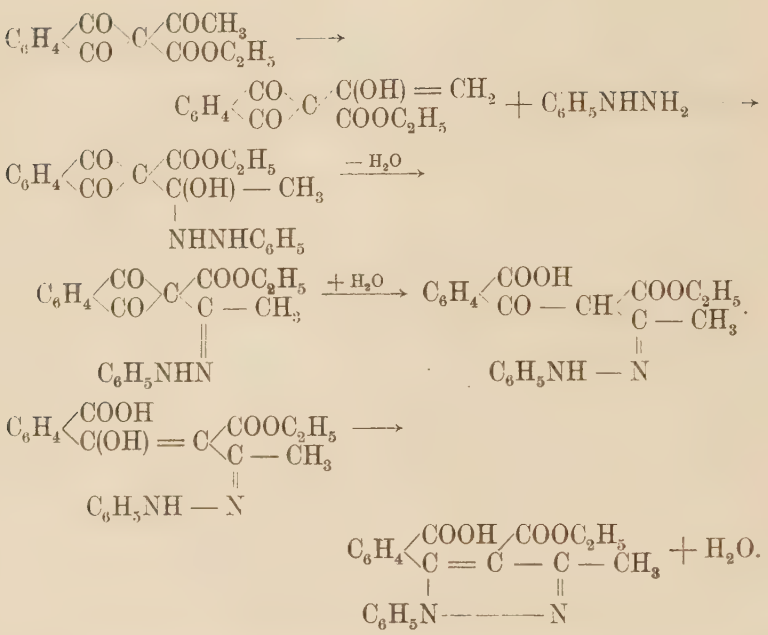
Von diesen beiden möglichen Formeln für ein Pyrazol ist Formel II die wahrscheinlichere, denn da der Phtalylacetessigester bei gelindem Erwärmen mit alkoholischem Eisenchlorid Rotfärbung zeigt, folgt, daß Phenylhydrazin an der Acetylgruppe unter Hydrazonbildung angreifen wird.[2])

Auffällig bei dieser Umsetzung ist, daß eine freie Carboxylgruppe entsteht, während man von vornherein eine Phenylhydrazidgruppe an ihrer Stelle erwarten sollte. Doch auch hierfür läßt sich eine Erklärung finden, wenn man die einzelnen Reaktionsphasen ins Auge faßt:

---

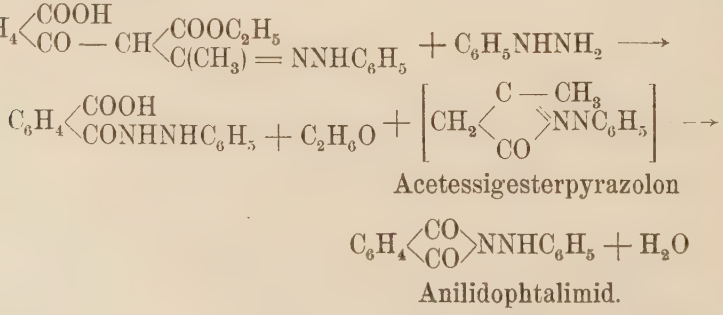
[1]) Ber. 26, 101 (1893).

[2]) vgl. hierzu die Ansichten von Baily und Stewart, Journ. of the Chem. Soc. 89, 489 (1906).



Man muß hier also annehmen, daß Phenylhydrazin nicht direkt, sondern erst das sekundär freigewordene Wasser Aufspaltung des Ringes bewirkt.

Nebenher muß der Reaktionsverlauf auch noch folgender sein, da Anilidophtalimid,[1]) besonders wenn schlecht gekühlt wurde, sich bildete:

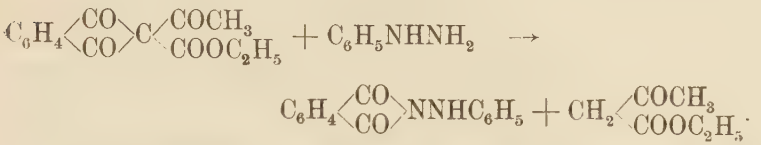


Acetessigesterpyrazolon

Anilidophtalimid.

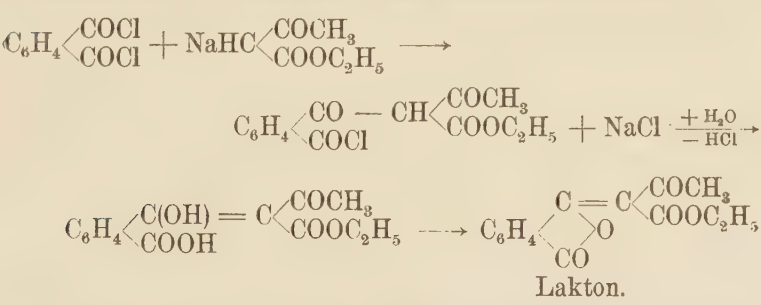
[1]) Bülow, Ber. 38, 1906 (1905).

Übrigens kann und wird dieses Nebenprodukt auch durch direkte Spaltung des nicht enolisierten Phtalylacetessigesters entstehen:

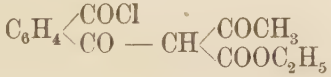


5. Als weiterer Beweis sei angeführt, daß es nicht gelungen ist, Brom an den Ester anzulagern, ein ziemlich sicheres Zeichen dafür, daß er keine aliphatische C-Doppelbindung enthält.

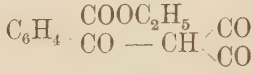
6. Man könnte von vornherein allerdings sich asymmetrischen Phtalylacetessigester, symmetrisches Phtalylchlorid vorausgesetzt, in folgender Weise entstanden denken:



Ein derartiger Reaktionsverlauf ist wiederum aber auch kaum wahrscheinlich, da nach einer Umsetzungsdauer von 2—3 Tagen bei vollständigem Wasserabschluß alles Chlorid verschwunden ist. Außerdem hätte im entgegengesetzten Falle folgender Versuch gelingen müssen: Zu dem Reaktionsgemisch von Phtalylchlorid und Na-Acetessigester wurde nach 1tägigem Stehen absoluter Alkohol gegeben und darauf noch 1 Tag unter zeitweisem Umschütteln stehen gelassen. Wäre nun das vermutete Zwischenprodukt:



vorhanden gewesen, so müßte sich dessen COCl-Gruppe mit Alkohol umgesetzt haben unter Bildung von

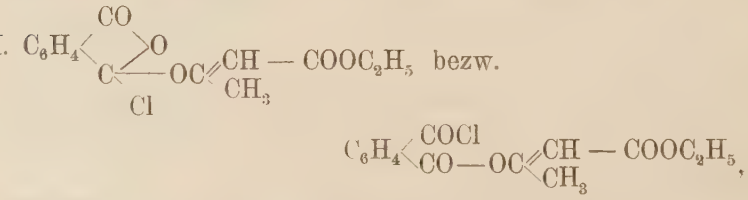


einer Verbindung, die in der Kälte wohl nie durch Alkoholabspaltung in ein Lakton übergehen dürfte. Doch es gelang weder diese Verbindung zu isolieren, noch war die Ausbeute an Phtalylacetessigester im Vergleich zu den Versuchen eine schlechtere, bei denen das Reaktionsgemisch sofort mit Wasser behandelt wurde.

7. Von Bedeutung für die Struktur des Phtalylacetessigesters erscheinen auch gewisse Farberscheinungen. Beim Zusammengeben von Phtalylchlorid und Na-Acetessigester bildet sich anfangs eine auffällig scharlachrot gefärbte Substanz, welche erst nach längerem Stehen des Gemisches wieder verschwindet. Zwecks guter Ausbeute an Phtalylacetessigester muß man letzteren Zeitpunkt abwarten, was ca. 2—3 Tage beansprucht.[1])

Dieser Farbwechsel deutet darauf hin, daß bei der Bildung des Phtalylacetessigesters farbige Zwischenprodukte entstehen. Über die Natur dieser primären Produkte geben die Studien L. Claisens[2]) über die Einwirkung von Acylchloriden auf Na-Acetessigester Aufschluß, auf die früher schon näher hingewiesen worden ist.

Hiernach kann sich bei der Umsetzung von Phtalylchlorid mit Na-Acetessigester in der 1. Reaktionsphase bilden:

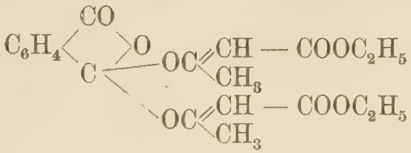


[1]) C. Bülow, Ann. 236, 184 (1886); P. Volkmann, Diss. Leipzig 1888.
[2]) Ann. 291, 55 (1896).

je nachdem, ob man asymmetrisches oder symmetrisches Phtalylchlorid zugrunde legt, beide Stoffe dürften aber farblos sein.

In der zweiten Phase kann der Reaktionsverlauf ein zweifacher sein:

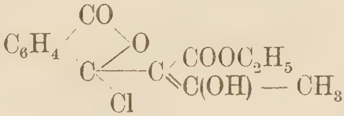
a) Es findet Herausnahme auch des andern Cl-Atomes statt infolge Wechselwirkung mit einem zweiten Moleküle Na-Acetessigester, wodurch folgende Substanz entstände:

IIa)  bezw.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO - OC\left\langle\begin{array}{l}CH - COOC_2H_5\\CH_3\end{array}\right.\\CO - OC\left\langle\begin{array}{l}CH - COOC_2H_5\\CH_3\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

Auch diese Verbindungen würden beide farblos sein.

b) Es kann indessen auch eine Verschiebung der Bindung zwischen Phtalyl und dem Acetessigesterreste eintreten, wie folgt:

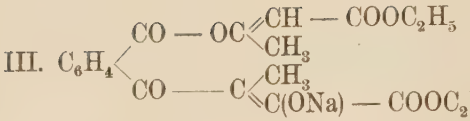
IIb)  bezw.

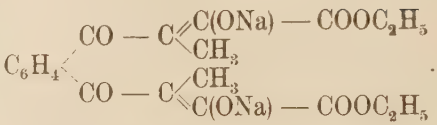
$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COCl\\CO - C\left\langle\begin{array}{l}COOC_2H_5\\C(OH) - CH_3\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

Von diesen beiden Substanzen würde die vom symmetrischen Phtalylchlorid sich ableitende eine farbige Na-Verbindung geben:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COCl\\CO - C\left\langle\begin{array}{l}C(ONa) - CH_3\\COOC_2H_5\end{array}\right.\end{array}\right. .$$

Farbige Natrium-Derivate müssen indessen auch die nach IIa) entstandenen Phtalyl-o-Diacetessigester geben, wenn die eben angedeutete Atomverschiebung in O-C-Diacetessigester oder C-Diacetessigester stattfindet. Das gilt aber nun wieder bloß für die Derivate, welche vom symmetrischen Chlorid abzuleiten sind:

III.  und

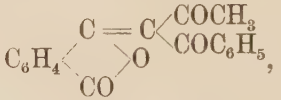


In welcher Weise der Phtalylacetessigester, ob nach Art der Gleichung IIb) oder aus Phtalyldiacetessigester, entsteht, der nur in Gestalt seiner Na-Verbindung beständig ist, ist noch nicht sichergestellt. Man kann aber jetzt schon sagen, daß er aus primär gebildeten farbigen Substanzen hervorgeht, denn er selbst ist farblos. In dem Maße nun, wie sich bei der Umsetzung zwischen Phtalylchlorid und Na-Acetessigester der Phtalylaccetessigester bildet, müssen die primär entstandenen farbigen Produkte und damit die rote Färbung des Reaktionsgemisches verschwinden.

Auf Grund aller dieser Tatsachen dürfte es wohl berechtigt sein, dem Phtalylacetessigester gleich dem Phtalylmalonester symmetrischen Bau zuzuschreiben.

Bevor nun zum praktischen Teile der vorliegenden Arbeit übergegangen sei, mögen hier noch wenige Zeilen über das Phtalylbenzoylaceton folgen. Die Untersuchung dieser Verbindung geschah teils aus dem Grunde, noch hinsichtlich der Konstitution eines dritten Phtalylderivates Aufschluß zu erhalten, teils deshalb, weil einige Angaben über Derivate dieses Stoffes nicht richtig sein konnten.

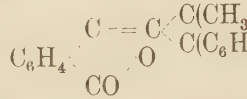
Das Phtalylbenzoylaceton ist von C. Bülow und B. Koch[1]) dargestellt und beschrieben worden. Auf Grund ihrer Untersuchung erteilen sie ihm die asymmetrische Formel:



[1]) Ber. 37, 577 (1904).

wobei sie sich unter anderem auf den Befund stützen, daß die Verbindung

1. mit Phenylhydrazin das Diphenylhydrazon (Fp. = 181 °)

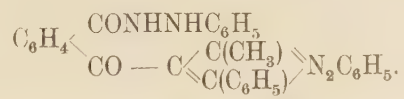


2. mit p-Nitrophenylhydrazin das entsprechende Di-p-Nitrophenylhydrazon (Fp. = 243 °) und

3. mit p-Bromphenylhydrazin das Di-p-Bromphenylhydrazon (Fp. = 201 °) gibt.

In der Mitteilung der Versuchsergebnisse war die Beobachtung besonders auffällig, daß das Phtalylbenzoylacetondiphenylhydrazon die Bülowsche Phenylhydrazidreaktion „in besonders schöner Weise" zeigen sollte.

Es ist allerdings früher[1]) schon einmal darauf hingewiesen worden, daß einige Phenylhydrazone diese gewöhnlich nur den Phenylhydraziden[2]) zukommende Reaktion geben, doch ist deren Zahl ziemlich beschränkt. Im vorliegenden Falle indessen lag die Vermutung näher, daß ähnlich der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylmalonester oder Phtalylacetessigester diesen analoge Reaktionsprodukte entstehen müßten, insbesondere ein Pyrazolphenylhydrazid:



Die Zusammensetzung dieser Verbindung bezüglich der Bruttoformel wäre die gleiche gewesen, wie die des Bisphenylhydrazons, und der Phenylhydrazidcharakter der tatsächlich erhaltenen Substanz wäre erklärlich gewesen.

Trotz sorgfältigster Befolgung der Bülowschen Vorschrift und mehrmaliger Wiederholung des Versuches konnte kein

---

[1]) vgl. Anm. 2 p. 14 dieser Arbeit.

[2]) p-substituierte Phenylhydrazide (p-Nitrophenylhydrazide, p-Bromphenylhydrazyde usw.) geben die Bülowsche Reaktion nicht.

Bisphenylhydrazon, sondern nur das allerdings bei der gleichen Temperatur von 181° schmelzende Anilidophtalimid erhalten werden.

Bei direkter Zusammengabe der Komponenten (Bülow hat in siedendem Eisessig gearbeitet) entstand dagegen (wie auch aus Phenylhydrazin und Phtalylmalonester) das Phtalyldiphenylhydrazid,[1]) dem von Hötte die symmetrische Konstitution

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}$$

beigelegt wird und welches sich deshalb wohl auch von einem symmetrischen Phtalylbenzoylaceton ableiten dürfte.

In gleicher Weise gelang es festzustellen, daß das von den genannten Autoren beschriebene Bis-p-Nitrophenylhydrazon des Phtalylbenzoylacetons nichts anderes als Phtalyl-p-nitrophenylhydrazid:[2])

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NNHC_6H_4NO_2$$

darstellte, sowie daß das Bis-p-Bromphenylhydrazon nur Phtalyl-p-Bromphenylhydrazid[3]) war:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NNHC_6H_4Br.$$

Diese leichte Spaltbarkeit des Phtalylbenzoylacetons ist bei Annahme symmetrischer Struktur sehr erklärlich, ja direkt zu fordern, da die hier stattgefundene Häufung negativer Gruppen

---

[1]) Hötte, Journ. f. pr. Chem. 35, 283 (1887). Die Angabe des Fp. = 191° dürfte wohl ein Druckfehler sein, da ich auch bei einem nach Höttes Vorschrift dargestellten Produkte nur 161° als Schmelzpunkt gefunden habe.

[2]) Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 247° und nicht bei 243°. Übrigens hat Bülow das Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazid später auch schon als solches erkannt. Ber. 39, 2275, 3644 (1906) schreibt er, daß er es als einziges Produkt aus Phtalylacetylaceton und p-Nitrophenylhydrazin gewonnen habe.

[3]) Der Schmelzpunkt liegt bei 205—206° und nicht bei 201° wie Bülow angibt.

an einem Kohlenstoffatome die Spaltbarkeit zu einer sehr leichten macht. Die Zersetzung des Phtalylbenzoylacetons kann nun entweder direkt stattfinden:

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C{<}{COCH_3 \atop COC_6H_5} + 3NH_2NHC_6H_5 \longrightarrow$$

$$C_6H_4{<}{CONHNHC_6H_5 \atop CONHNHC_6H_5} + CH{<}{C(CH_3) \atop C(C_6H_5)}{>}N_2C_6H_5,$$

indem Phtalyldiphenylhydrazid und das Pyrazol des Benzoylacetons resultieren; oder die Reaktion kann auch derart erfolgen, daß 1 Mol. Phenylhydrazin zuerst mit dem Sauerstoff der -$COCH_3$-Gruppe unter Abspaltung von Wasser reagiert:

$$C_6H_4{<}{COOH \atop CO - CH{<}{C(CH_3) = NNHC_6H_5. \atop CO - C_6H_5}}$$

Die entstehende Phenylhydrazoncarbonsäure enolisiert sich dann zu:

$$C_6H_4{<}{COOH \atop CO - C{<}{C(CH_3) = NNHC_6H_5. \atop C(OH) - C_6H_5}}$$

Auf diese Verbindung wirkt nun freies Phenylhydrazin, nachdem Pyrazolbildung stattgefunden haben mag, derart ein, daß Spaltung in das Pyrazol des Benzoylacetons und in das Phenylhydrazid der Benzoyl-o-Carbonsäure eintritt, die sich dann zum Anilidophtalimid anhydrisiert;[1])

$$C_6H_4{<}{COOH \atop CO - C{<}{C(CH_3) = NNHC_6H_5 \atop C(OH) - C_6H_5}} \xrightarrow{+C_6H_5N_2H_3}$$

$$C_6H_4{<}{COOH \atop CONHNHC_6H_5} + CH{<}{C(CH_3) \atop C(C_6H_5)}{>}N_2C_6H_5$$

$$\downarrow$$

$$C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}NNHC_6H_5.$$

Mit der Laktonformel Bülows steht die leichte Aufspaltung durch Phenylhydrazin nicht im Einklang. Wie im Falle des Succinyl- und Phtalylmalonesters, sowie Phtalyl-

[1]) vgl. Hötte, Journ. f. pr. Chem. 35, 266 (1887).

acetessigesters läßt sich also auch im vorliegenden Beispiele hierauf die Behauptung symmetrischer Konfiguration stützen.

Die andern Gründe, die Bülow zum Beweise der asymmetrischen Formulierung herangezogen hat:

Spaltung in die Komponenten durch Wasser oder Alkali, Zersetzung beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Ammoniak, lassen sich ebensowenig wie in den früheren Fällen nur durch Annahme eines laktoiden Phtalylbenzoylacetons einsehen, denn die symmetrische Form erklärt das Verhalten der Substanz ebensogut.

Was nun für den Succinylmalonester, Phtalylmalonester, Phtalylacetessigester und das Phtalylbenzoylaceton gilt, wird sich auch für die weiteren Produkte der Einwirkung von Phtalylchlorid und Succinylchlorid auf Na-Verbindungen vom Typ des Malonesters, Acetessigesters, der Ketonenole usw. — kleinere Abweichnngen sind allerdings vielleicht nicht ausgeschlossen[1]) — voraussagen lassen. Nur unter Annahme der symmetrischen Konfiguration wird man allen ihren Eigenschaften gerecht werden können.

Zusammenstellung der Literatur über die Einwirkung von Säurechloriden auf Na-Malonester und Na-Aactessigester.

A. Mit Na-Malonester wurden die folgenden Chloride zur Reaktion gebracht:

α) Monochloride.

Chlorkohlensäureester: A. Conrad, Ber. 12, 752 (1879); L. Claisen und Zedel, Ber. 25, 1774 (1892); Conrad und Guthzeit, Ann. 214, 31 (1882); A. Michael, Amer. Chem. Journ. 14, 481 (1890).

---

[1]) s. z. B. die Einwirkung von Succinylchlorid auf Natrium-Acetessigester p. 63 vorliegender Arbeit.

Acetylchlorid: E. Lang, Ber. 20, 1325 (1887); A. Michael, Amer. Chem. Journ. 14, 481 (1890); Ber. 26 R., 229 (1883); H. Schott, Ber. 29, 1985 (1896).

Acetylbromid: Paal, Ber. 39, 1436 (1906).

Propionylchlorid: E. Lang, Ber. 20, 1325 (1887).

n-Butyrylchlorid: E. Lang, Ber. 20, 1325 (1887).

Isobutyrylchlorid: E. Knoevenagel und E. Faber, Ber. 31, 2768 (1898).

Chloracetylchlorid: E. Benary, Ber. 40, 1079 (1907).

Acetylglycolsäurechlorid: R. Anschütz und W. Bertram, Ber. 36, 469 (1903).

Bromisobutyrylbromid: E. Benary, Ber. 40, 1079 (1907).

Phenacetylchlorid: H. Schott, Ber. 29, 1985 (1896).

Phenylpropiolylchlorid: S. Ruhemann und W. Merriman, Journ. Chem. Soc. 87, 1383 (1905); Centr. 05 II, 1542.

Benzoylchlorid: Bernhard, Ann. 282, 166 (1894); L. Claisen, Ann. 291, 65 (1896); C. Bülow und E. Hailer, Ber. 35, 935 (1902).

Nitrobenzoylchlorid: C. Bischoff und Rach, Ber. 17, 2788 (1884); C. Bischoff, Ber. 16, 1044 (1883).

Acetylsalicylsäurechlorid: R. Anschütz, Ber. 36, 464 (1903).

Acetyl-m-Kresotinsäurechlorid
Acetyl-p-Kresotinsäurechlorid
Acetyl-$\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoësäurechlorid
5-Chloracetylsalicylsäurechlorid
1-Oxy-2-Naphtoësäurechlorid
} R. Anschütz, Ann. 367, 169 ff. (1909); Ann. 368, 23 ff. (1909).

2,4-Dichlorsalicylsäurechlorid: R. Anschütz, Ber. 36, 463 (1903).

3,5-Dichlorsalicylsäurechlorid
3,5-Dibromsalicylsäurechlorid
3,5-Dijodsalicylsäurechlorid
3,5-Dinitrosalicylsäurechlorid
} R. Anschütz, Ann. 367, 169 ff. (1909); 368, 23 ff. (1909).

Phtalsäurediaethylester: N. Zelinsky, Ber. 20, 1010 (1887).

Cyanursäurechlorid: W. Kolb, Journ. f. pr. Ch. 49, 90 (1897).

β) Dichloride.

Succinylchlorid: F. Reubold, Diss. Leipzig 1897.

Campherylchlorid: H. Winzer, Ann. 257, 298 (1890).

Phtalylchlorid: J. Wislicenus, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. München 1884, 217; Ber. 17 R., 529 (1884); Ann. 242, 23 (1887).

Terephtalylchlorid: A. Baeyer, Ber. 25, 1039 (1892); H. Ingle, Ber. 27, 2526 (1894).

B. Mit Na-Acetessigester wurden folgende Chloride zur Umsetzung gebracht:

α) Monochloride.

Chlorkohlensäurecester: J. N. Nef, Ann. 266, 52 ff. (1891); L. Claisen, Ber. 25, 1766 (1892); A. Michael, Amer. Chem. Journ. 14, 481 (1890).

Acetylchlorid: J. W. James, Ann. 226, 210 (1884); J. N. Nef, Ann. 266, 52, 138 (1891); Ann. 276, 200, 245 (1888); Ber. 26 R., 720 (1893); L. Claisen, Ann. 291, 106, 110 (1896); Ann. 297, 2 (1897); L. Claisen und Haase, Ber. 33, 1242 (1900); J. W. Brühl, Journ. f. pr. Ch. 50, 194 (1894); Perkin, Journ. Chem. Soc. 1892, 823, 854; Conrad und Guthzeit, Ann. 214, 35 (1882).

Propionylchlorid: C. Bülow und E. Hailer, Ber. 35, 921 (1902); Bongert, Compt. rend. 133, 820 (1901).

Butyrylchlorid: Bongert, Compt. rend. 133, 820 (1901).

Valerylchlorid: Bongert, Compt. rend. 133, 820 (1901).

Caproylchlorid: Bongert, Compt. rend. 133, 820 (1901).

Phenacetylchlorid: E. Fischer und C. Bülow, Ber. 18, 2136 (1885).

Phenylpropiolylchlorid: S. Ruhemann und W. Merriman, Journ. Chem. Soc. 87, 1383 (1905); Centr. 05 II, 1542.

Benzoylchlorid: E. Fischer und Koch, Ber. 16, 1368, 2762 (1883); H. v. Pechmann, Ber. 25, 410, 1040 (1892); J. N. Nef, Ann. 266, 52 (1891); Ber. 25, 18 R. (1892); L. Claisen, Ber. 27, 3183 (1894); Ann. 291, 65 (1896); J. N. Nef, Ann. 276, 200 ff. (1893); Ber. 26 R., 720 (1893).

m-Nitrobenzoylchlorid: C. Bülow und E. Hailer, Ber. 35, 921 (1902); H. Gevekoht, Ber. 15, 2084 (1882).
p-Nitrobenzoylchlorid: H. Gevekoht, Ber. 15, 2084 (1882).
o-Nitrozimtsäurechlorid: E. Fischer und H. Kugel, Ber. 16, 163 (1883).
p-Toluolsulfonchlorid: E. v. Meyer und Th. v. Findeisen, Journ. f. pr. Chem. (2) 37, 486 (1888).
3, 5-Dichlorsalicylsäurechlorid
3, 5-Dibromsalicylsäurechlorid
3, 5-Dijodsalicylsäurechlorid
3, 5-Dinitrosalicylsäurechlorid
1-Oxy-2-Naphtoësäurechlorid
Acetylsalicylsäurechlorid
Acetyl-m-Kresotinsäurechlorid
Acetyl-p-Kresotinsäurechlorid
5-Chloracetylsalicylsäurechlorid
Acetyl-$\beta_1\beta_2$-Oxynaphtoësäurechlorid.
Zusammenfassende Arbeit hierüber von R. Anschütz, Ann. 367, 169—270 (1909); Ann. 368, 23—75 (1909) angegeben.

β) Säuredichloride.

Succinylchlorid: Kurze Notiz von E. Fischer und Koch, Ber. 16, 651 (1883).
Phtalylchlorid: E. Fischer und H. Koch, Ber. 16, 651 (1883); C. Bülow, Ann. 236, 184 (1886); Ber. 38, 474, 1906 (1905); Diss. G. Niewerth, Leipzig 1889; Diss. P. Volkmann, Leipzig 1888.

Zusammenstellung der Literatur über die Konstitutionen von

a) Phtalylchlorid.

Unsymmetrische Struktur suchen zu begründen:
V. Auger, Bull. soc. chim. (2) 49, 323, 345 (1888); Ber. 21 R., 610 (1888); Ann. Chim. Phys. (6) 22, 289 (1891); der Autor spricht sich auch für das Vorliegen einer Tautomerie beider

Formen aus. O. Fischer, Ber. 12, 1691 (1879); E. v. Gerichten, Ber. 13, 417 (1880), gibt ebenfalls Tautomerie zu. V. Meyer, Ber. 26, 204 (1893), ist im Zweifel und gibt symmetrische Struktur zu. P. Th. Müller, Compt. rend. 116, 760 (1893); E. Nölting und G. v. Bechi, Ber. 17, 385 (1884); V. Meyer, Ber. 17, 818 (1884).

Für symmetrische Struktur treten ein:

E. Davidis, Journ. f. pr. Ch. 54, 66—87 (1896); A. Michaelis, Ber. 26, 2182 (1893); R. Meyer, Ber. 28, 1577 (1895); C. Graebe, Ber. 16, 860 (1883); Ann. 238, 325 (1887); R. Meyer und Jugilewitsch, Ber. 30, 780 (1897); D. Vorländer, Ber. 30, 2268 (1897); ferner beweisen symmetrische Struktur: A. Eibner und M. Loebering, Ber. 39, 2447 (1906); A. Eibner, Ber. 36, 1860 (1903); H. v. Huber, Ber. 36, 1658 (1903); A. Eibner und K. Hofmann, Ber. 37, 3023 (1904); F. L. Dunlap und F. W. Cummer, Amer. Chem. Soc. 25, 612 (1903); Rogow, Ber. 30, 1796 (1897); J. W. Brühl. Ber. 40, 896 (1907).

b) Succinylchlorid.

Gemisch beider Formen nehmen an:

V. Auger, Bull. soc. chim. (2) 49, 323, 345 (1888); Ber. 21 R., 610 (1888); Ann. Chim. Phys. (6) 22, 289 (1891); A. Saytzeff, Ber. 13, 1061 (1880).

Für symmetrische Konfiguration sind:

W. O. Emery, Ber. 22, 3184 (1889); F. Krafft und G. König, Ber. 23, 2388 (1890); A. Michaelis und R. Hermeus, Ber. 25, 2747 (1892); Ber. 26, 674 (1893); H. Bilz, Ber. 26, 2181 (1893); D. Vorländer, Ber. 30, 2268 (1897); F. L. Dunlap und F. W. Cummer, Amer. Chem. Soc. 25, 612 (1903); R. Meyer und K. Marx, Ber. 41, 2459 (1908).

Experimenteller Teil.

I. Über die Einwirkung von Säuredichloriden auf Na-Malonester und Na-Acetessigester.

A. Versuche mit Na-Malonester.

1. Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Malonester.

Anfangs wurde der Versuch in folgender Weise ausgeführt:

In die absolut benzolische Suspension des Mono-Natrium-Malonesters (2 Mol.) wurde das Succinylchlorid[1]) (1 Mol.) langsam unter Erhitzen am Rückflußkühler oder auch bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eintropfen gelassen. Es trat sofort ziemlich starke Rotfärbung unter Verflüssigung des vorher breiigen Kolbeninhaltes ein; nach Zugabe allen Chlorides schlug die Farbe dann allmählich in Gelb um und verschwand schließlich fast vollständig. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch einige Zeit (1—2 Stunden) auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt oder einige Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Alsdann wurde mit so viel schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser versetzt, bis alles in Lösung gegangen war. Die hierbei resultierende benzolische Lösung wurde im Scheidetrichter abgetrennt und jede Schicht für sich der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Aus der wäßrigen Lösung konnte dabei kein Reaktionsprodukt erhalten werden, während aus dem benzolischen Extrakt nach dem Vertreiben des Benzols ein schweres, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Öl zurückblieb. Im Destillate

---

[1]) Auger, Bl. 49, 347; Gerhard, Ann. 87, 208 (1853).

konnte neben Malonester keine andere Substanz nachgewiesen werden.

Das zähe, dunkel gefärbte Öl wurde sodann aus der wäßrigen Flüssigkeit mit Äther extrahiert; dieser wurde dann abdestilliert, wobei schließlich ungefähr der dritte Teil vom Gewichte des angewandten Chlorids an Öl[1]) erhalten wurde.

Das Öl ließ sich im Vacuum nicht unzersetzt destillieren; seine Reinigung wurde daher erschwert und gelang auch nicht in wünschenswerter Weise durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Säure, wobei es unverändert wieder abgeschieden wurde. Mit Eisenchlorid gab es in alkoholischer Lösung augenblickliche Rotfärbung, was zu dem Schlusse berechtigte, daß in ihm ein Ketonester vorlag.

Da infolge der Unreinheit eine Elementaranalyse nicht genügend zuverlässig schien, wurden 1—2 g Öl zur Charakterisierung mit wenig Eisessig aufgenommen und mit der für einen Succinyldimalonester entsprechenden Menge Phenylhydrazin, ebenfalls in wenig Eisessig gelöst, unter Kühlen mit Eiswasser versetzt. Nach zirka eintägigem Stehen war infolge Abscheidens feiner Nadeln ein steifer Kristallbrei entstanden. Diese Nadeln wurden auf dem Hirschschen Trichter abgesaugt und in kochendem Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten in schönen, zu Drusen vereinigten Nadeln auskristallisierten. Das Filtrat gab auf Zusatz von Wasser eine ölige, allmählich aber fest werdende Abscheidung, die, in Alkohol gelöst, eine weitere Menge solcher Nadeln lieferte. In Äther waren sie so gut wie unlöslich, weshalb sich dieser zum Waschen des Präparates sehr gut eignete.

Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung lag bei 187°. Sie löste sich ebenfalls wie das ursprüngliche Öl in verdünnter Natronlauge und fiel auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. Mit alkoholischem Eisenchlorid gab sie Violettfärbung, hingegen bei Ausführung der Bülowschen Reaktion keine

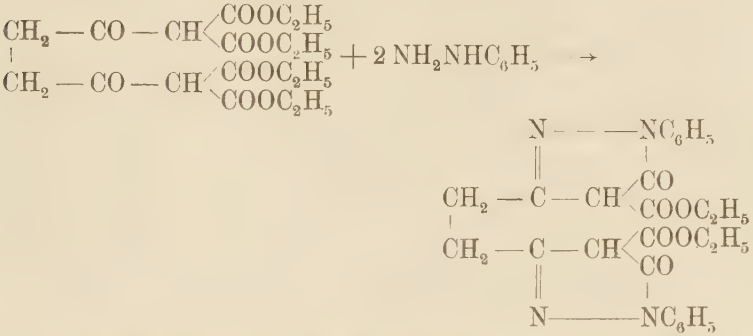
[1]) Die Menge des entstandenen Öles war an und für sich bedeutend größer; es wurde bei der Wasserdampfdestillation jedoch teilweise zersetzt.

Farberscheinung, zeigte also nur Pyrazolonreaktion. Ihre Verbrennung lieferte folgende Werte, stimmend für das Dipyrazolon des Succinyldimalonesters:

0,1414 g Substanz gaben 0,3284 g CO_2 und 0,0732 g H_2O
0,1406 g Substanz gaben 14,3 ccm N bei 11° und 744 mm

$C_{29}H_{26}N_4O_6$	Ber. C = 63,67	H = 5,30	N = 11,43
	Gef. C = 63,34	H = 5,73	N = 11,60.

Die Substanz ist also im Sinne nachstehender Gleichung entstanden:



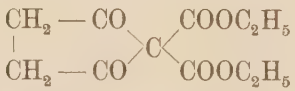
Andere Resultate wurden erhalten, als der Versuch in folgender Weise abgeändert wurde:

In die absolut ätherische Suspension von Na-Malonester, die sich in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler befand, wurde das Succinylchlorid (1 Mol. auf 2 Mol. Na-Malonester) langsam eintropfen gelassen, so daß sich der Kolbeninhalt nur wenig oder gar nicht erwärmte. Schon nach Zugabe der ersten Tropfen trat starke Rotfärbung des Inhaltes auf, die indessen nach Hinzufügen allen Chlorids beim längern Stehen bald wieder verschwand. Nachdem das Gemisch, das inzwischen ganz dünnflüssig geworden war, ungefähr 3 Stunden gestanden hatte — es wurde von Zeit zu Zeit zur besseren Umsetzung tüchtig durchgeschüttelt —, war die Reaktion zu Ende. Es wurde nun mit so viel, durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser versetzt, bis jegliche feste Substanz in Lösung gegangen war. Die ätherische Schicht wurde nun

im Scheidetrichter abgetrennt und das Wasser noch mehrere Male mit frischem Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden sodann vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat zum Trocknen stehen gelassen. Nach zirka eintägigem Trocknen wurde vom Natriumsulfat abfiltriert, mit möglichst wasserfreiem Äther nachgewaschen und der Äther abdestilliert. Im Kolben verblieb hierbei ein dickflüssiges, stark gerötetes Öl. Dieses Öl wurde nun der fraktionierten Destillation im Vacuum bei ungefähr 4 mm Druck unterworfen. Die Außentemperatur des Luftbades wurde dabei auf 90—100 ° gehalten, was zur vollständigen Entfernung des freien Malonesters genügte, der bei dem angegebenen Drucke schon bei 66 ° überdestillierte. Sobald als kein Malonester mehr überging, wurde die Vacuumdestillation unterbrochen und der Rückstand in eine Schale gegossen.

Beim Erkalten des Öles schieden sich nach und nach Kristalle ab, die nach 1—2 tägigem Stehen abgesaugt wurden. Sie bestanden aus Succinylmalonester, während das ölige Filtrat in der Hauptsache Succinylmalonester darstellte.

Succinylmalonester.



Die auf dem Filter verbliebene, vom Öl abgesaugte, stark rot gefärbte Masse wurde am besten durch Verreiben mit Äther gereinigt, der dann scharf abgesaugt wurde. Zur vollständigen Reinigung wurde die Verbindung mehrmals aus kaltem Äther umkristallisiert, in welchem sie sich leicht löste. Sie wurde beim langsamen Verdunsten des Äthers in langen, farblosen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 68 ° lag. Die Verbrennung lieferte auf obige Formel stimmende Werte:

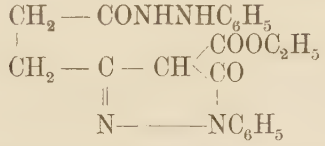
0,2434 g Substanz gaben 0,4790 g CO_2 und 0,1262 g H_2O
0,2596 g Substanz gaben 0,5142 g CO_2 und 0,1326 g H_2O

$C_{11}H_{14}O_9$	Ber. C = 54,54		H = 5,78
	Gef. C = 53,81, 54,02		H = 5,76, 5,68

Der Succinylmalonester löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, dagegen ist er in Natronlauge und Wasser unlöslich. Er ist eine ziemlich empfindliche Substanz und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser leicht in Bernsteinsäure und Malonester, weshalb er bei der zuerst beschriebenen Versuchsausführung nicht erhalten worden ist.

Daß er die obige, symmetrische Struktur, welche ihn als 2,5-Cyclopentandion-1,1-dicarbonsäureäthylester hinstellt, besitzt und nicht die ihm von Reubold[1]) zugeschriebene Laktonformel, ist schon im theoretischen Teile[2]) erörtert worden, worauf an dieser Stelle verwiesen werden muß (vgl. p. 21). Ebenso ist dort auf sein Verhalten gegen alkoholisches Eisenchlorid näher eingegangen worden, so daß hier nur noch die Darstellung seines Phenylhydrazinderivates zu beschreiben ist.

Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon.



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man den Succinylmalonester (2 g) in ungefähr der gleichen Gewichtsmenge Eisessig und gibt zu dieser mit Eiswasser gut gekühlten Lösung tropfenweise 2 Mol. Phenylhydrazin (1,9 g), in möglichst wenig Eisessig gelöst, hinzu. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur haben sich allmählich so viel Kristalle abgeschieden, daß ein steifer Brei entstanden ist. Man saugt diesen ab und löst ihn zur Reinigung in heißem Alkohol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fällt die neue Verbindung

---

[1]) Reubold, Diss. Leipzig 1897.

[2]) s. p. 21—26 dieser Arbeit.

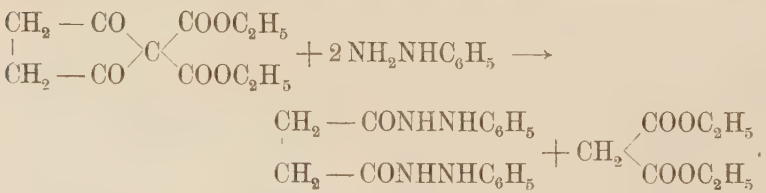
in feinen, weißen Kristallen aus, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt den Schmelzpunkt 177° zeigen.

0,1034 g Substanz gaben 13,4 ccm N bei 16° und 760 mm
0,1602 g Substanz gaben 0,3750 g CO_2 und 0,0828 g H_2O
0,1608 g Substanz gaben 0,3776 g CO_2 und 0,0828 g H_2O

$C_{21}H_{22}N_4O_4$	Ber. C = 63,96	H = 5,58	N = 14,21
	Gef. C = 63,84, 64,04	H = 5,76, 5,74	N = 14,67

Auf die Entstehungsweise dieser Verbindung ist im theoretischen Teile auch schon näher eingegangen worden[1]); es sei hier nur noch erwähnt, daß ihre Erkennung als Phenylhydrazidpyrazolon dadurch herbeigeführt wurde, daß sie sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid Rotviolettfärbung (Bülowsche Reaktion), als auch mit alkoholischem Eisenchlorid allein Violettfärbung ergab. Außerdem löste sie sich in Natronlauge auf und fiel unverändert auf Säurezusatz wieder aus.

Als der Versuch zur Darstellung dieser Verbindung in der Weise abgeändert wurde, daß an Stelle von Eisessig Äther als Lösungsmittel zur Anwendung kam, wurde an Stelle des Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolons nur Succinylbisphenylhydrazid[2]) neben Malonester erhalten. Diese Spaltung läßt sich leicht erklären, wenn man nicht die Enol-, sondern die Diketonformel für den Ester in ätherischer Lösung annimmt[3]):



[1]) s. p. 23 dieser Arbeit.

[2]) vgl. hierzu Freund, Ber. 21, 2462 (1888); A. Vorländer, Ann. 280, 185 (1894).

[3]) s. p. 15 dieser Arbeit.

Succinyldimalonester.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \end{array}$$

Zur Prüfung des bei der obigen Darstellung von den Kristallen abgesaugten Öles darauf, ob es einen reineren Succinyldimalonester wie das früher mit Wasserdampf behandelte Produkt darstellte, wurde nachstehender Versuch ausgeführt:

2 g Öl wurden in der gleichen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und mit 2 Mol. Phenylhydrazin (1,3 g), das gleichfalls in wenig Eisessig gelöst war, unter Eiswasserkühlung langsam versetzt. Aus dieser Lösung schied sich nach einiger Zeit eine reichliche Kristallmenge ab, die abfiltriert, und aus kochendem Alkohol umkristallisiert, bei 167° schmolz. Ihre Stickstoffbestimmung ergab für N = 13,80 %.

Da weder der Schmelzpunkt noch die Stickstoffbestimmung für ein Phenylhydrazinderivat des Succinyldimalonesters oder Succinylmalonesters stimmten, der Stickstoffwert sich vielmehr ungefähr in der Mitte beider befand, lag die Vermutung nahe, daß es ein Gemisch sei. Da nun beobachtet war, daß der Succinylmalonester bei der Wasserdampfdestillation zerstört werde, wurde mit einem Teile des öligen Filtrates nachstehender Versuch angestellt, der obige Vermutung als richtig erwies.

3 g Öl wurden in einem Kölbchen eine halbe Stunde lang mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein farbloses Destillat über, während im Kolben ein dickflüssiges, rotes Öl zurückblieb. Dieses Öl wurde in Äther aufgenommen, um es von dem anwesenden Wasser zu befreien. Hierauf wurde der Äther wieder abgedampft. Beim ruhigen Stehen des Rückstandes schieden sich dann nach und nach Kristalle ab. Diese wurden abfiltriert, umkristallisiert und auf Ton abgepreßt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 180°, stimmte also mit dem der Bernsteinsäure überein, mit der zusammengeschmolzen sie auch keine Depression gaben.

Das noch verbliebene Öl (1,5 g) wurde nun in der gleichen Weise, wie schon beschrieben, mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung zur Reaktion gebracht. Das resultierende Produkt zeigte wieder den Schmelzpunkt des Succinyldimalonesterpyrazolons von 187°.

Zur Darstellung möglichst reinen Succinyldimalonesters muß man also das bei der Einwirkung des Chlorides auf den Ester erhaltene Öl, nachdem man die Hauptmenge des Succinylmalonesters abgetrennt hat, noch einige Zeit zur Entfernung gelösten Succinylmalonesters mit Wasserdampf behandeln.

2. Einwirkung von Glutarsäurechlorid auf Na-Malonester.

Das für diesen Versuch notwendige Glutarsäurechlorid[1]) stellt man sich am besten folgendermaßen dar: In einem Fraktionskolben überschichtet man 1 Mol. sorgfältigst über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator getrockneter Glutarsäure[2]) mit etwas mehr als 2 Mol. feingepulvertem Phosphorpentachlorid. Nach kurzer Zeit tritt Reaktion ein, die beim Umschütteln bald so heftig wird, daß man den Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlen muß. Nachdem fast vollständige Verflüssigung des Kohleninhaltes eingetreten ist, läßt die Reaktion nach. Man vollendet sie durch 3—4 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade.

Das neben dem Säurechlorid entstandene Phosphoroxychlorid destilliert man sodann bei vermindertem Drucke auf dem Wasserbade ab. Hierauf wechselt man die Vorlage und erhitzt nun allmählich im Luftbade bis zum Siedepunkte des Glutarylchlorids, der unter 24 mm Druck bei 119° liegt.

20 g Glutarsäure gaben auf diese Weise nach einmaliger Fraktion 22 g Chlorid und nach der zweiten Destillation noch

---

[1]) vgl. auch Reboul, Ann. chim. phys. (5) 14, 501.

[2]) Die Glutarsäure wurde nach der Vorschrift Knoevenagels, Ber. 27, 2346 (1894), aus Formaldehyd und Malonester bei Gegenwart von Diaethylamin dargestellt.

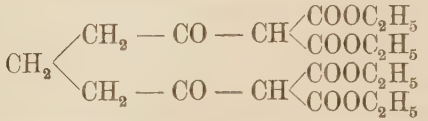
18 g. Für die folgenden Versuche erwies es sich vollkommen genügend, wenn man sich mit einmaliger Destillation begnügte.

Zwecks Realisation der beabsichtigten Umsetzung verwendet man 1 Mol. Glutarsäurechlorid auf 2 Mol. Na-Malonester. Man arbeitet am vorteilhaftesten in absolut ätherischer Lösung, da sich der Äther bei bedeutend niedrigerer Temperatur als das Benzol entfernen läßt. Nachdem man sich den Na-Malonester dargestellt hat, läßt man das Chlorid langsam durch den aufgesetzten Rückflußkühler in den Kolben tropfen, so daß nur geringe Erwärmung auftritt und der Äther nicht ins Sieden gelangt. Auf Zusatz der ersten Tropfen schon tritt Reaktion ein und damit Rotfärbung, die aber nach Zugabe allen Chlorides teilweise wieder verschwindet, während der Kolbeninhalt jetzt ganz dünnflüssig geworden ist. Zur vollständigen Umsetzung der Reaktionskomponenten läßt man noch ca. 3—4 Stunden stehen, wobei man von Zeit zu Zeit tüchtig umschüttelt.

Man versetzt nun die ätherische Emulsion mit so viel schwach schwefelsaurem Wasser, bis alles Kochsalz gelöst ist, und trennt die beiden Schichten im Scheidetrichter. Es ist vorteilhaft, die wäßrige Lösung noch einige Male mit frischem Äther zu extrahieren, bis dieser nicht mehr gefärbt erscheint, worauf man die ätherischen Lösungen vereinigt und ca. 1 Tag lang zum Trocknen über entwässertem Natriumsulfat stehen läßt. Hierauf wird vom Trockenmittel abfiltriert, das mit frischem, wasserfreiem Äther nachgewaschen wird und der Äther abdestilliert. Die letzten Spuren Äther und den bei der Umsetzung freigewordenen Malonester entfernt man durch Erhitzen im Luftbade bis auf 100° bei vermindertem Drucke. Das im Fraktionskölbchen verbleibende dickflüssige, schwach gelb gefärbte Öl läßt sich leider nicht unzersetzt destillieren. Man unterbricht deshalb die Destillation, sobald kein Malonester mehr übergeht und läßt das Öl in einer Kristallisationsschale oder in einem kleinen Erlenmeyer erkalten. Es scheiden sich dann bald einige Kristalle ab, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Glutarsäure erweisen. Neben dem Öl einen

dem Succinylmalonester entsprechenden zyklischen Glutarylmalonester nachzuweisen, gelingt indessen nicht.

Glutaryldimalonester.



Mit Rücksicht darauf, daß sich das ölige Reaktionsprodukt der Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Malonester als Succinyldimalonester erwiesen hatte, war vorauszusehen, daß dieses Öl Glutaryldimalonester war. Es verhielt sich in seinen Eigenschaften ganz genau wie jenes: Es löste sich leicht in verdünnter Natronlauge und fiel auf Zusatz von Säure wieder aus; mit Eisenchlorid gab es in alkalischer Lösung sofortige Rotfärbung. Die Elementaranalyse mußte unterbleiben, da keine ausreichende Reinigung erzielt werden konnte, doch konnte das Öl durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin als Glutaryldimalonester sicher charakterisiert werden.

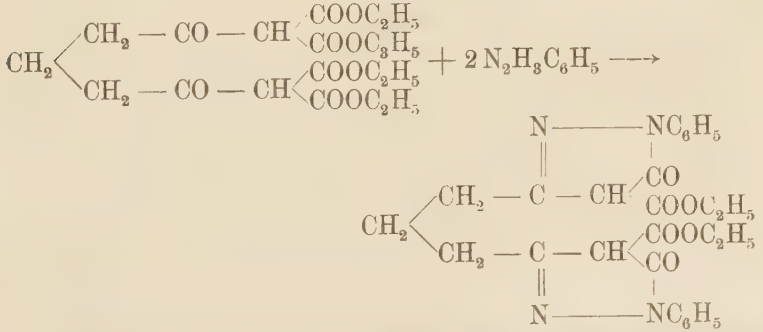
Man löste zu diesem Zwecke 2—3 g Öl in wenig Eisessig und vermischte unter guter Eiskühlung mit einer Lösung von 2 Mol. Phenylhydrazin (auf 1 Mol. Öl) in Eisessig. Nach 4—5 stündigem Stehen wurde, ohne das Abscheiden von Kristallen abzuwarten, eine reichliche Menge Wasser hinzugesetzt, welches das Ausfallen einer braunen, harzigen Masse veranlaßte. Nachdem sich diese auf dem Boden und am Rande des Gefäßes genügend fest angesetzt hatte, wurde das essigsaure Wasser abgegossen und der Rückstand in der Kälte mit Alkohol digeriert. Dieser nahm alles Harz leicht weg, während kleine gelbe, amorphe Massen ungelöst blieben. Diese wurden abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol behandelt, in welchem sie sich leicht lösten. Beim Erkalten des Alkohols kristallisierten dann feine, schwach gelbgefärbte Blättchen aus, die bei nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Nachwaschen mit Äther schließlich farblos erhalten wurden.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 118°. Die neue Substanz hatte schwachsauren Charakter und löste sich in Natronlauge, aus der sie beim Ansäuern unverändert wieder ausfiel. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid gab sie keine Färbung, hingegen mit alkoholischem Eisenchlorid die den Pyrazolonen eigene Violettfärbung.

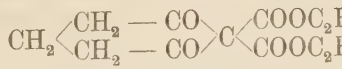
0,1207 g Substanz gaben 0,2864 g CO_2 und 0,0626 g H_2O,
0,1610 g Substanz gaben 0,3790 g CO_2 und 0,0820 g H_2O,
0,1200 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 11° und 759 mm,
0,1108 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 10° und 758 mm,

$C_{27}H_{28}N_4O_6$ Ber. C=64,28 H=5,55 N=11,11
Gef. C=64,71; 64,30 H=5,76; 5,66 N=11,45; 11,16

Die Elementaranalysen stimmten also für das Glutaryldimalonesterdipyrazolon, das demnach sich auf folgende Weise aus Glutaryldimalonester gebildet hatte:



Der Umstand, daß das Glutarylchlorid bei einer Einwirkung auf Na-Malonester keinen zyklischen Glutarylmalonester



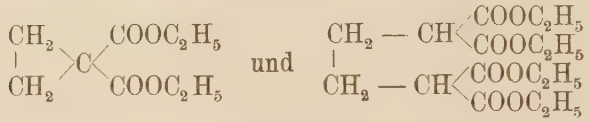
gewinnen ließ, ist einigermaßen auffällig.

3. Einwirkung von Adipinylchlorid auf Na-Malonester.

Bevor mit der Beschreibung der Umsetzung dieser Komponenten begonnen werde, sei eine kurze Zusammenstellung

über die Darstellung der Adipinsäure und ihres Chlorides gegeben.

Bis vor kurzer Zeit war die Adipinsäure eine verhältnismäßig sehr schwer zugängliche Substanz. Sie wurde am besten nach Perkin jun.[1]) aus Na-Malonester und Äthylenchlorid — bei Anwendung von Äthylenbromid war die Ausbeute noch erheblich schlechter — bei Gegenwart von Alkohol unter schwachem Überdruck durch Erhitzen in Selterwasserflaschen auf dem Wasserbade gewonnen. Die Reaktion verläuft aber in der Hauptsache so, daß sich Trimethylendicarbonsäureester neben nur wenig Butantetracarbonsäureester bildet:



welch letzterer dann weiter durch Verseifen und Abspalten zweier Moleküle CO_2 in Adipinsäure übergeführt werden muß.

Bequemer und viel schneller zum Ziele führend ist das seitdem von Mannich und Hancŭ[2]) beschriebene Verfahren, das zugleich noch den einen großen Vorteil besitzt, daß man vollkommen reine Adipinsäure erhält. Man geht bei dieser Darstellungsweise vom Cyclohexanol aus, das bei Gegenwart von Soda mit Kaliumpermanganat oxydiert wird. Die Reaktion ist zu Ende, wenn alles Permanganat zu Braunstein reduziert ist. Man filtriert nun von letzterem ab, dampft bis zu einem bestimmten Volumen ein und fällt die Adipinsäure mit konzentrierter Salzsäure als schöne weiße Kristalle aus.

Zur Bereitung des Chlorides[3]) preßt man die Adipinsäure sorgfältig auf Ton ab und trocknet sie im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.

Die so getrocknete Adipinsäure überschichtet man in einem Fraktionskolben mit wenig mehr als 2 Mol. der theoretisch

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1894, 65, 578; 1895, 67, 113.
[2]) Ber. 41, 575 (1908).
[3]) Étaix, Ann. chim. phys. (7) 9, 358 (1896).

erforderlichen Menge Phosphorpentachlorid. Schon beim Umschütteln tritt in der Kälte bald so heftige Erwärmung und Salzsäuregasentwicklung auf, daß man durch Eintauchen in kaltes Wasser abkühlen muß. Zur vollständigen Umsetzung erhitzt man den Kolben, der eine fast klare, dünnflüssige Lösung jetzt enthält, noch ca. einen halben Tag auf dem Wasserbade. Mitunter scheidet sich dabei eine größere Menge einer harzigen Masse ab, die aber die Ausbeute nicht sehr beeinflußt. Man destilliert sodann das bei der Reaktion freigewordene Phosphoroxychlorid bei vermindertem Drucke auf dem Wasserbade ab und setzt das Erhitzen im Luftbade fort. Hierbei geht das Adipinylchlorid als leichtbewegliche Flüssigkeit unter einem Drucke von 17 mm bei 125° über. Die Ausbeute an Chlorid ist der des Glutarylchlorides ungefähr entsprechend; so wurden aus 20 g Adipinsäure nach der ersten Fraktion 22 g Chlorid = 82 % der Theorie erhalten. Nach einer zweiten Fraktion, die aber für den folgenden Versuch nicht notwendig ist, betrug die Ausbeute immerhin noch 20 g Adipinylchlorid, das sind rund 77 % der zu erwartenden Menge, während Étaix[1]) schreibt, daß er höchstens 50 % Chlorid erhalten habe.

Die Einwirkung auf Na-Malonester geschieht nun in folgender Weise:

Zu der absolut ätherischen Emulsion des Na-Malonesters (2 Mol.) läßt man das Adipinylchlorid (1 Mol.) langsam unter häufigem Umschütteln des Kolbens durch den aufgesetzten Rückflußkühler vermittels eines Scheidetrichters, dessen obere Öffnung durch ein Chlorcalciumrohr abgeschlossen ist, einfließen. Es tritt schon auf Zusatz der ersten Tropfen Reaktion ein, die sich sowohl durch gelinde Erwärmung des Kolbeninhaltes, als auch durch starkes Schrumpfen des Kristallbreies bemerkbar macht, während gleichzeitig Gelb- bis Rotfärbung auftritt, anfangs stärker, später wieder schwächer werdend. Nachdem alles Adipinylchlorid hinzugegeben ist, läßt man das

[1]) Ann. chim. phys. (7) 9, 358 (1896).

Gemisch noch ca. 3—4 Stunden stehen, indem man von Zeit zu Zeit tüchtig durchschüttelt. Sodann fügt man so viel mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser hinzu, bis alles Kochsalz und etwa noch unverbrauchter Na-Malonester in Lösung gegangen bezw. zersetzt sind.

Die ätherische Schicht, welche das Reaktionsprodukt enthält, wird weiter im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Lösung noch einige Mal mit Äther ausgeschüttelt, bis sich dieser nicht mehr färbt. Die vereinigten ätherischen Lösungen läßt man nun längere Zeit zum Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat stehen, filtriert dann von diesem ab und wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Äther nach. Hierauf destilliert man den Äther ab, wobei ein nur schwach gelb gefärbtes Öl hinterbleibt, dem der beigemischte Malonester sowie die letzten Spuren Äther durch Fraktionieren im Vakuum bei 4 mm Druck und einer Außentemperatur von 100° im Luftbade entzogen werden. Das Öl selbst läßt sich ebensowenig wie die beiden vorhin erwähnten, durch Einwirkung von Succinylchlorid bezw. Glutarylchlorid auf Na-Malonester erhaltenen, destillieren. Es wird daher noch heiß in eine Schale gegossen, wobei sich beim ruhigen Stehen gewöhnlich etwas Adipinsäure abscheidet.

Adipinyldimalonester.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \end{array}$$

Der Adipinyldimalonester löst sich leicht in Natronlauge, besitzt also schwach sauren Charakter; auf Zusatz von Säure fällt er unverändert wieder aus. Er gibt mit alkoholischem Eisenchlorid Rotfärbung. Durch wäßriges Ammoniak wird er äußerst leicht in Adipinsäurediamid (Fp. = 220°)[1] und

[1]) Henry, Jahrb. 1885, 1334; Beilstein, Handb. 3. Aufl. Bd. 1 1386.

durch Anilin in alkoholischer Lösung in Adipinsäuredianilid (Fp. = 245°)[1]) und Malonester gespalten.

Da er sich weder destillieren noch auf eine andere Art reinigen ließ, mußte seine Elementaranalyse unterbleiben. Zur Charakterisierung wurde er mit Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht. Zu diesem Zwecke löst man die beiden Komponenten (2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. Ester) für sich in wenig Eisessig und vermischt sie unter besonders guter Kühlung mit Eiswasser ganz allmählich; andernfalls tritt Zersetzung und Verharzung ein. Nachdem man ungefähr zwölf Stunden bei Zimmertemperatur hat stehen gelassen, versetzt man mit einem Überschuß Wasser. Hierbei scheidet sich sofort eine ölige, braune Masse ab, die beim Umrühren und Reiben mit einem Glasstabe schließlich fest wird. Verreibt man diese nach Abgießen des Wassers mit Alkohol, so scheiden sich feine gelbe Kristalle ab, die, abfiltriert und aus heißem Alkohol umkristallisiert, farblos erhalten werden und den Schmelzpunkt 124° zeigen.

In Natronlauge löst sich diese Verbindung leicht auf und wird mit Säure wieder unverändert ausgefällt. Mit Eisenchlorid gibt sie in alkoholischer Lösung violette bis dunkelrote Färbung.

0,1380 g Substanz gaben 0,3280 g CO_2 und 0,0742 g H_2O
0,1422 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 11,5° und 737 mm

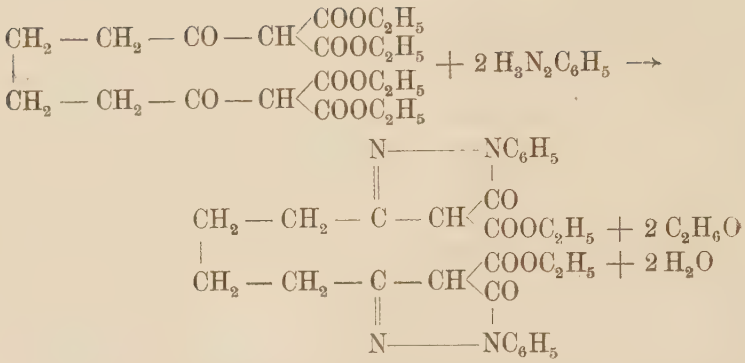
$C_{28}H_{30}N_4O_6$

Ber. C = 65,02 H = 5,79 N = 10,81
Gef. C = 64,82 H = 6,01 N = 11,14

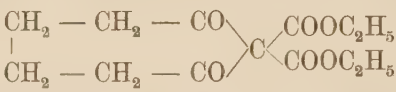
Die Werte stimmen also für das Adipinyldimalonesterdipyrazolon, dessen Entstehung derart ist:

---

[1]) Bouveault und Tětry, Bull. soc. chim. (3) 25, 444 (1901); Balbiano, Gazz. chim. Ital. 32 I, 487 (1902); Eyvind Bödtker, Ber. 39, 2765 (1906).



Um ganz sicher zu gehen, daß neben dem Adipinyldimalonester kein zyklischer Adipinylmonomalonester



in dem Öl enthalten wäre, wurde ein Teil des Öles in der Kälte in verdünnter Natronlauge gelöst, zwei- bis dreimal mit Äther extrahiert, angesäuert und wieder ausgeäthert. Diese beiden ätherischen Flüssigkeiten wurden nun jede für sich mit Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Die aus der alkalischen Flüssigkeit gewonnene Ätherlösung hinterließ keinen Rückstand, während aus der sauren ausgeätherten Lösung der Ester unverändert und in gleicher Menge wieder erhalten wurde.

Anfangs war die Darstellung des Glutaryl- als auch des Adipinyldimalonesters in der Weise ausgeführt worden, daß die Reaktionsprodukte der Chloride mit Na-Malonester nach Abdestillieren des Äthers zur Entfernung des freien Malonesters mit Wasserdampf behandelt wurden. Diese Methode der Darstellung möglichst reiner Reaktionsprodukte ist zwar angenehmer und schneller auszuführen, gibt aber eine geringere Ausbeute im Vergleich zu den eben beschriebenen Versuchsbedingungen, da bei der Behandlung mit Wasserdampf mehr oder weniger Dimalonester zerstört wird.

4. Verhalten des Phtalylmalonesters[1]) gegen Phenylhydrazin.

Wie im ersten Teile der Arbeit schon erwähnt worden ist,[2]) wurde der Phtalylmalonester bezüglich seines Verhaltens gegen Phenylhydrazin wegen der großen Analogie mit Succinylmalonester zur Untersuchung herangezogen. Wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylmalonester ein Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon isoliert werden konnte, so lag die Vermutung nahe, daß ein Phtalylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon in diesem Falle entstehen würde. Zu diesem Zwecke wurde folgender Versuch ausgeführt.

2 g Phtalylmalonester (1 Mol.) und 1,5 g Phenylhydrazin (2 Mol.) wurden für sich in der Kälte in Äther gelöst und dann unter Eiskühlung langsam vermischt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich auf dem Boden des Gefäßes kleine Prismen ab. Als sich deren Menge nicht mehr vermehrte, wurde die ätherische Lösung abgegossen und zum Teil auf dem Wasserbade eingedampft. Beim weiteren freiwilligen Verdunsten des Äthers schieden sich feine Kristalle ab, die, durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt, bei 161° schmolzen. Sie lösten sich langsam in Natronlauge und fielen auf Säurezusatz wieder unverändert aus. Mit alkoholischem Eisenchlorid gaben sie keine Reaktion, wohl aber zeigten sie die Bülowsche Phenylhydrazidprobe sehr schön. 0,1422 g Substanz gaben 20,5 ccm N bei 15° und 751 mm. Demnach N = 16,59 %. Die Substanz bestand mithin aus dem, beim Phtalylbenzoylaceton später noch näher beschriebenen Phtalyldiphenylhyrazid[3]) (N = 16,18 %), während sich die aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Kristalle als Phtalylphenylhydrazid (Fp. = 179—181°)[4]) erwiesen.

---

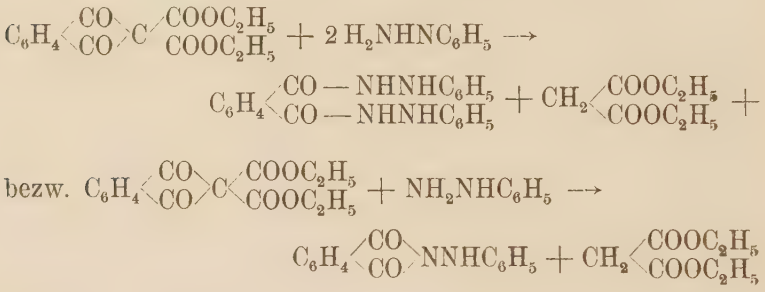
[1]) Der Phtalylmalonester wurde nach der Vorschrift von J. Wislicenus, Ann. 242, 23 (1887), dargestellt.

[2]) s. p. 12 vorliegender Arbeit.

[3]) Hötte, Journ. f. pr. Ch. 35, 266 (1887).

[4]) vgl. Hötte, Journ. f. pr. Chem. 35, 266 (1887); Pickel, Ann. 232, 233 (1886); Just, Ber. 19. 1204 (1886); Henriques, Ber. 21, 1618 (1888).

Der ganz gleiche Versuch wurde auch in Eisessig angestellt, da bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylmalonester in ätherischer Lösung schon Spaltung beobachtet worden war, während in Eisessig das Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon gebildet wurde. Der Versuch war aber auch nach dieser Änderung ohne den gehofften Erfolg; außer Phtalylphenylhydrazid konnte kein Reaktionsprodukt gewonnen werden. Als Grund dieser äußerst leichten Spaltung muß man vielleicht den Umstand ansehen, daß der Phtalylmalonester, im Gegensatz zum Succinylmalonester, keinen enolisierbaren Wasserstoff enthält:



Verhalten gegen Brom.[1])

2—3 g Phtalylmalonester wurden in der Kälte in Benzol gelöst und allmählich die zum Eintritt von zwei Atomen in die Verbindung erforderliche Menge Brom hinzugegeben. Nach einiger Zeit trat unter Entwicklung von Bromwasserstoff Reaktion ein. Die rote Färbung der Lösung war nach zwölfstündigem Stehen verschwunden. Hierauf wurde nun mit

---

Der Schmelzpunkt des Phtalylphenylhydrazids liegt je nach dem Erhitzen zwischen 178—182°; Hötte, loc. cit. gibt 178—179°; Henriques, loc. cit., 181—172° als Schmelzpunkt an. s. Beilstein Bd. 4 3. Aufl. p. 710.

[1]) Daß der Phtalylmalonester kein Brom addieren würde, ging schon aus einem von J. Wislicenus, Ann. 242, 76 (1887), angestellten Versuche hervor. Wenn er mit Brom behandelte, erhielt er Phtalylmalonester und Dibrommalonester, aber kein Additionsprodukt des ersteren.

Petroläther versetzt. Es trat hierbei erst eine ölige Trübung auf; doch bald schieden sich neben einer geringen Menge Öl Kristalle ab, die sich nach dem Umkristallisieren als unveränderter Ester erwiesen. Das Öl selbst konnte nicht charakterisiert werden, doch dürfte es wegen seiner geringen Ausbeute und der Entwicklung von Bromwasserstoff sicher kein Additions-, sondern nur ein Substitutionsprodukt, vielleicht auch Malonester, gewesen sein.

B. Versuche mit Na-Acetessigester.

1. Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Acetessigester.

a) Im Verhältnis von 2 Mol. Na-Acetessigester auf 1 Mol. Chlorid.

Man läßt das Succinylchlorid unter zeitweiligem Umschütteln zu dem in absolutem Äther dargestellten Na-Acetessigester langsam in der Kälte eintropfen. Es tritt unter Verflüssigung des Kolbeninhaltes gelinde Erwärmung und starke Rotfärbung auf. Hat man alles Chlorid hinzugegeben, so läßt man das allmählich heller werdende Gemisch noch einige Stunden zur Reaktionsvollendung stehen, indem man dann und wann wieder umschüttelt. Hierauf fügt man nun so viel mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser hinzu, bis eine klare Lösung entstanden ist. Man trennt die beiden Schichten, von denen die ätherische die Reaktionsprodukte enthält, im Scheidetrichter, schüttelt die wäßrige Lösung noch zwei- bis dreimal mit frischem Äther durch und läßt die vereinigten ätherischen Lösungen ungefähr einen Tag zum Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat stehen. Nun filtriert man vom Trockenmittel ab, wäscht dieses mit wasserfreiem Äther aus bis es vollkommen weiß erscheint und destilliert den Äther ab.

Im Kolben verbleibt hierbei ein dunkelrot gefärbtes, dickflüssiges Öl, das man von beigemischtem, freiem Acetessigester im Vakuum unter 4—5 mm Druck befreit. Solange das Öl noch heiß ist, gießt man es in eine Kristallisations-

schale, in welcher es beim ruhigen Stehen bald zu einem steifen Kristallbrei erstarrt. Nach ca. 12 Stunden saugt man diesen ab, wobei auf dem Filter eine schwach rötliche Kristallmasse verbleibt, während sich im Filtrate ein zähes, dunkelrotes Öl vorfindet.

β) Einwirkung der Komponenten im Verhältnis von 4 Mol Na-Acetessigester auf 1 Mol. Chlorid.

30 g Succinylchlorid wurden in der Kälte, wie eben beschrieben, in die absolut ätherische Emulsion von 118 g Na-Acetessigester eintropfen gelassen. Es trat auch hier unter schwachem Erwärmen und starker Rötung Reaktion ein. Nach Zugabe allen Chlorides wurde das Gemisch zur Vollendung der Umsetzung sich noch ca. 3—4 Stunden selbst überlassen, während die Weiterverarbeitung nun insofern abgeändert wurde, als das Gemisch nicht gleich mit Wasser versetzt wurde. Der ganze Kolbeninhalt wurde vielmehr auf dem Büchnerschen Trichter abgesaugt, wobei auf dem Filter eine sehr voluminöse gelbe Masse verblieb. Das Filtrat wurde vom Äther befreit und das verbliebene Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Unter 12 mm Druck destillierte der freie Acetessigester bei 69° ab, während 6 g eines roten, undestillierbaren Öls zurückblieben.

Der abgesaugte Filterrückstand hingegen wurde in kaltem Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Es schied sich sofort eine reichliche Menge Öl ab, das aus dem Wasser mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde nun genau wie oben wieder behandelt: Sie wurde über Glaubersalz getrocknet, abfiltriert, und dann der Äther abdestilliert. Das verbliebene Öl wurde zur Entfernung des beigemengten Acetessigesters der Vakuumdestillation unterworfen, wobei nach ca. einstündigem Erhitzen auf 100° im Luftbade aller Acetessigester übergangen war. Das so gewonnene Öl wog 47 g, so daß seine Gesamtausbeute mithin 53 g betrug, wovon sich nach längerem Stehen 23 g als festes Produkt abschieden.

Vergleicht man hiermit die Ausbeute, die aus 30 g Succinylchlorid (1 Mol.) und 59 g Na-Acetessigester (2 Mol.) erzielt worden war (21 g festes und 35 g öliges Produkt), so ergibt sich, daß das Verhältnis beider Reaktionsprodukte ungefähr das gleiche geblieben ist, während die Bildung des festen Produktes, das sich als Bernsteinsäureacetessigester erwies, durch Anwendung von 4 Mol. Na-Acetessigester vermindert werden sollte. Denn es ist aus den Untersuchungen Claisens über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Na-Acetessigester[1]) bekannt, daß, bei Gegenwart der doppelten zur Reaktion erforderlichen Menge Na-Acetessigesters, die Umsetzung derart stattfindet, daß fast ausschließlich Benzoylacetessigester neben nur ganz wenig Dibenzoylacetessigester sich bildet.

Bernsteinsäuremonacetessigester.

(Propionylacetessigester-β-carbonsäure.)

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Das feste Reaktionsprodukt obiger Darstellungen wurde zunächst so lange mit Äther in der Kälte behandelt, bis fast nichts mehr in Lösung ging. Es hinterblieb hierbei ein weißer Rückstand, der durch seinen Schmelzpunkt (180°) als Bernsteinsäure erkannt wurde. Beim langsamen Verdunsten des Äthers kristallisierten allmählich kleine Prismen aus, die, mehrere Male unter Substanzverlust in der Kälte aus Äther umkristallisiert, weiß erhalten wurden und den konstanten Schmelzpunkt 82° zeigten.

Die neue Verbindung löste sich im Gegensatz zum Succinylmalonester nicht nur äußerst leicht in Natronlauge, sondern auch unter Kohlensäureentwicklung in verdünnter Natriumcarbonatlösung; sie schien demnach eine freie Carboxylgruppe

[1]) Ann. 291, 72 (1896).

zu enthalten. Ferner war sie stark enolisiert, indem ein Tropfen Eisenchlorid, ihrer alkoholischen Lösung in der Kälte beigegeben, augenblickliche Rotfärbung verursachte. Die Verbindung löste sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln sowie, wenn auch schwerer, in Wasser. Ihre Zusammensetzung ergab sich aus den Elementaranalysen und einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung als der Formel $C_{10}H_{14}O_6$ entsprechend:

0,2092 g Substanz gaben 0,4000 g CO_2 und 0,1062 g H_2O
0,3083 g Substanz gaben 0,593 g CO_2 und 0,1756 g H_2O

$C_{10}H_{14}O_6$	Ber. C = 52,17	H = 6,09
	Gef. C = 52,15, 52,30	H = 5,68, 6,36

Bestimmung des Molekulargewichtes in Eisessig. Gefriermethode. Gewicht des Eisessigs = 21,10 g K = 39.

0,2052 g Substanz gaben eine Depression von 0,163°
0,4014 g Substanz gaben eine Depression von 0,331°

Mol.-Gew.	Ber. = 230	
	Gef. = 233 und 224.	

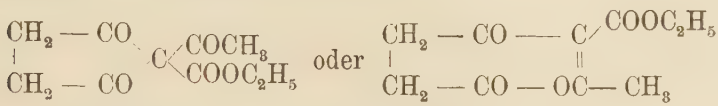
Der Verbindung muß auf Grund ihres Verhaltens gegen Natriumcarbonat und des Ausfalls der Elementaranalysen und der Molekulargewichtsbestimmung folgende Konstitution zukommen:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

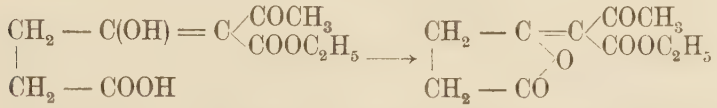
Die Entstehung einer derart konstituierten Verbindung scheint auf den ersten Bick sehr merkwürdig; sie steht indes im besten Einklang mit den, bei der Acylierung von Acetessigester beobachteten Erscheinungen. Nach Claisen[1]) ist, wie schon angegeben, die Existenz eines C-Diacetylacetessigesters sehr unwahrscheinlich. Die Entstehung der vorliegenden Sub-

[1]) Ber. 33, 1244 (1900); Ann. 277, 205 (1894). s. auch p. 4 dieser Arbeit.

stanz ist deshalb wohl so zu erklären, daß anfangs eine Verbindung



entsteht, die aber bei Berührung mit Wasser schon in der Kälte sofortige Aufspaltung in die Estersäure erleidet. Dagegen scheint die Rückbildung des Bernsteinsäureacetessigesters zum symmetrischen zyklischen Ester durch Wasserabspaltung oder auch Laktonisierung



nicht so leicht von statten zu gehen, wie die Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig lehrt. Daß der Bernsteinsäureacetessigester aber eine ziemlich labile Verbindung ist, geht daraus hervor, daß er bei längerem Aufbewahren in einem Präparatenglaschen mit Korkverschluß in Bernsteinsäure, Acetessigester und Essigsäure zerfiel.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Interessant ist das Verhalten des Bernsteinsäureacetessigesters gegen Phenylhydrazin. Je nach der Wahl des Lösungsmittels und der angewandten Menge Phenylhydrazin konnten vier verschiedene Produkte gewonnen werden.

a) Einwirkung von 3 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. des Esters in ätherischer Lösung.

2—3 g Bernsteinsäureacetessigester wurden in der Kälte in der gerade dazu erforderlichen Menge Äther gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser 3 Mol. Phenylhydrazin in ätherischer Lösung langsam hinzugegeben. Nach einiger Zeit ruhigen Stehens bei Zimmertemperatur begannen sich aus der klaren Lösung Kristalle abzuscheiden, deren Menge sich nach ca. 2 tägigem Stehen nicht mehr vermehrte. Sie wurden auf

dem Hirschschen Trichter abgesaugt und mit frischem Äther nachgewaschen. Es resultierte derart eine schwach gelb gefärbte, feine Kristallmasse, die sich an der Luft bald rötlich färbte. Sorgfältig auf Ton abgepreßt, hatte sie den Schmelzpunkt 138°.

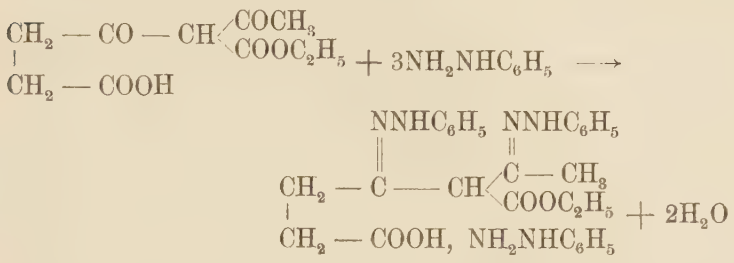
Sie löste sich leicht in heißem Alkohol, Benzol, Aceton, dagegen nicht in Äther und Petroläther, doch kristallisierte sie aus diesen Lösungsmitteln nur schwer und gewöhnlich unreiner als zuvor wieder aus. Sie löste sich ferner leicht in Natronlauge, aus der beim Ansäuern harzige Massen ausgefällt wurden. Fehlingsche Lösung wurde von der Verbindung schon in der Kälte reduziert; in alkoholischer Lösung gab sie mit mehreren Tropfen Eisenchlorid schwache Rotfärbung, dagegen lieferte sie die Bülowsche Phenylhydrazidreaktion nicht. Beim Lösen in Natronlauge konnte außerdem noch beobachtet werden, daß Phenylhydrazin abgespalten wurde, welches, mit Äther der alkalischen Lösung entzogen, durch das Verhalten gegen Benzaldehyd als auch gegen Fehlingsche Lösung als solches erkannt wurde.

0,1500 g Substanz gaben 0,3498 g CO_2 und 0,0884 g H_2O
0,1526 g Substanz gaben 0,3642 g CO_2 und 0,0819 g H_2O
0,1706 g Substanz gaben 0,4050 g CO_2 und 0,0720 g H_2O
0,1534 g Substanz gaben 0,3518 g CO_2 und 0,0892 g H_2O
0,1238 g Substanz gaben 17,5 ccm N bei 21° und 746 mm
0,1565 g Substanz gaben 21,9 ccm N bei 17° und 757 mm
0,1674 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 16° und 760 mm
0,1514 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 13° und 760 mm
0,1562 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 15° und 757 mm

Gef. C =	63,60	H = 5,99	N = 15,70
	65,09	6,23	15,61
	64,74	4,72	15,93
	62,54	6,50	14,60
	—	—	16,65

Die Analysenwerte weichen, wie ersichtlich, ziemlich voneinander ab und lassen keinen sichern Schluß zu. Doch dürfte

die Bildung der Substanz auf Grund ihrer Eigenschaften im Sinne folgender Gleichung erfolgt sein:



Reaktionsprodukt.

Diese Verbindung, das Phenylhydrazinsalz eines Diphenylhydrazons mit einer benachbarten Carbaethoxylgruppe, kann nun leicht Phenylhydrazin abspalten oder sich durch Alkoholabspaltung in ein Pyrazolon umwandeln; oder es kann beides gleichzeitig stattfinden, wodurch sich infolge Bildung von Gemischen die Variation der Prozentgehalte der drei Elemente erklären läßt. Die Bildung eines Phenylhydrazinsalzes vom Bernsteinsäureacetessigesterpyrazol wäre zwar von vornherein auch nicht ausgeschlossen, ist aber kaum wahrscheinlich, da dann der Stickstoffgehalt nur 13,66% betragen würde. Das Phenylhydrazinsalz eines Diphenylhydrazons würde C = 65,66, H = 6,51, N = 15,85%, das Diphenylhydrazon der freien Säure C = 64,39, H = 6,34, N = 13,66%, das Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazidpyrazolons C = 66,10, H = 5,93, N = 17,82%, und das Phenylhydrazidpyrazolon der freien Säure C = 65,93, H = 5,49, N = 15,38% verlangen.

b) Einwirkung von 3 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. des Esters in Eisessiglösung.

Die beiden Reaktionskomponenten wurden in dem angegebenen Verhältnis für sich in möglichst wenig Eisessig gelöst und dann unter Eiswasserkühlung langsam vermischt. Da sich auch nach längerer Zeit keine Kristalle abschieden, wurde die Lösung in Wasser gegossen. Es trat sofort ölige

Trübung ein, die bald, besonders beim Umrühren mit einem Glasstabe, zu einer festen Masse erstarrte. Das Wasser wurde nun abgegossen und der feste Rückstand, der sich in der Wärme in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löste, zur Reinigung in Benzol mehrere Male gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Die neue Verbindung wurde so in feinen farblosen Prismen gewonnen, die bei 143° schmolzen.

Die Substanz löste sich in Natronlauge und in Natriumkarbonat in der Kälte und fiel auf Zusatz von Säuren langsam wieder aus, ebenso ging sie in konzentrierter Salzsäure in Lösung, aus der sie beim Verdünnen mit Wasser schon wieder auskristallisierte. Sie gab weder die Bülowsche Reaktion noch färbte sie alkoholische Eisenchloridlösung und reduzierte Fehlingsche Lösung weder in der Kälte noch in der Wärme. Die Knorrsche Pyrazolinreaktion fiel hingegen positiv aus.[1]) Ein zufolge der schwach basischen Eigenschaften erwartetes Platindoppelsalz der Substanz konnte indessen nicht dargestellt werden, da sich die Basizität, wahrscheinlich wegen des Vorhandenseins einer freien Carboxylgruppe, als zu gering erwies.

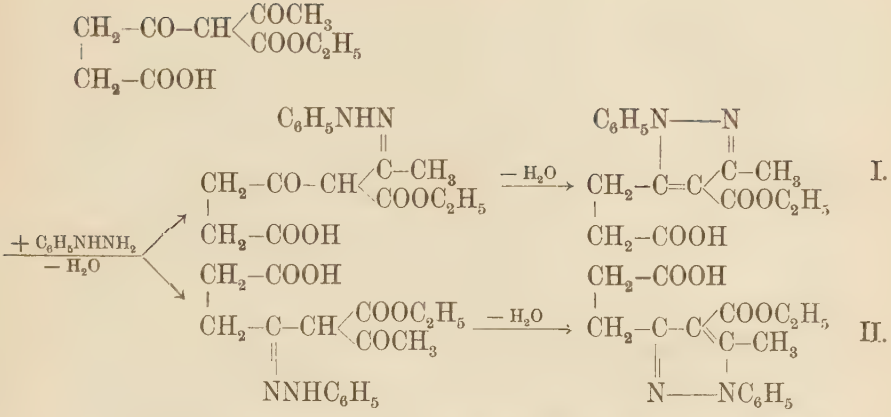
0,1551 g Substanz gaben 0,3624 g CO_2 und 0,0887 g H_2O
0,1598 g Substanz gaben 0,3717 g CO_2 und 0,0876 g H_2O
0,1657 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 13,5° und 754 mm
0,1544 g Substanz gaben 13,1 ccm N bei 13,5° und 747 mm

$C_{16}H_{18}N_2O_4$	Ber. C = 63,57	H = 5,96	N = 9,27
	Gef. C = 63,73, 63,79	H = 6,39, 6,03	N = 9,62, 9,77

Der Bernsteinsäureacetessigester hatte demnach mit 1 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt zweier Moleküle Wasser reagiert:

---

[1]) Eine geringe Menge der Substanz wurde in Alkohol gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit wenig Natrium reduziert. Sodann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol abdestilliert, nach dem Erkalten angesäuert und mit Äther extrahiert, dieser wurde abdestilliert und der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid behandelt, wobei Violettfärbung erhalten wurde.



Von diesen beiden theoretisch möglichen Reaktionsprodukten dürfte das mit I. bezeichnete das wahrscheinlichere sein, weil die Enolisation des Bernsteinsäureacetessigesters in der Gruppe $CH_3 - CO - CH\langle$ stattfinden wird und sich daher dort leicht Phenylhydrazin anlagern kann.

c) Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin auf 1 Mol. des Esters in Eisessiglösung.

In einem Kölbchen wurden die beiden Komponenten nach vorherigem Lösen in Eisessig in dem obigen Verhältnisse unter Kühlung mit Eiswasser langsam vermischt. Da keine Kristallabscheidung erfolgte, wurde nach ungefähr vierstündigem Stehen in kaltes Wasser gegossen. Es trat sofort eine ölige Trübung auf, die in dem Maße wieder verschwand, als sich eine feste dunkle Masse abschied. Nach vollständigem Erstarren wurde diese abgesaugt und zur Entfernung der meisten Verunreinigungen kurze Zeit mit Äther am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde erkalten gelassen und der Äther abgesaugt, wobei auf dem Filter eine weiße Masse zurückblieb. Diese wurde nun entweder aus heißem Benzol durch Ausfällen mit Petroläther oder einfacher durch Lösen in heißem Eisessig vollständig gereinigt, indem sie aus diesem auf Zusatz von Wasser ausfiel. Die Verbindung wurde auf diese

Weise in feinen weißen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 157 und 158° lag.

Die neue Substanz gab keine Reaktion mit alkoholischem Eisenchlorid, lieferte keine Bülowsche Reaktion und verhielt sich gegen Fehlingsche Lösung selbst beim längern Kochen ganz indifferent. Sie war unlöslich in Natronlauge und Natriumcarbonat, enthielt also keine freie Carboxylgruppe, fast unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich dagegen in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig. In konzentrierter Salzsäure löste sie sich ebenfalls leicht auf und fiel beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus, hatte demnach schwach basische Eigenschaften. Sie gab die Knorrsche Pyrazolinreaktion[1]) in sehr schöner Weise und bildete mit Platinchlorid in einer Lösung von konzentrierter Salzsäure eine gelbe Platindoppelverbindung, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzte.

0,1571 g Substanz gaben 0,3934 g CO_2 und 0,0850 g H_2O
0,1570 g Substanz gaben 0,3992 g CO_2 und 0,0886 g H_2O
0,1622 g Substanz gaben 0,4100 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.
0,1517 g Substanz gaben 15,2 ccm N bei 15° und 749 mm
0,1400 g Substanz gaben 14,1 ccm N bei 14° und 752 mm

Gef. C = 68,29, 69,34, 68,94 H = 6,05, 6,31, 6,48
N = 11,51; 11,61.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:
Benzol = 21,90 g K = 51 Kryoskopische Methode.
0,1566 g Substanz gaben eine Depression von 0,078°
0,2532 g Substanz gaben eine Depression von 0,126°
0,3449 g Substanz gaben eine Depression von 0,174°

Gef. M = 468, 468, 468.

[1]) Eine geringe Menge Substanz wurde in der Wärme in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, mit Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert. Die alkalische Flüssigkeit wurde sodann ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid behandelt, wobei sich sofort Violettfärbung zeigte.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig:
Eisessig = 21,10 g K = 39 Kryoskopische Methode.
0,2072 g Substanz gaben eine Depression von 0,070°
0,3718 g Substanz gaben eine Depression von 0,130°
Gef. M = 547, 528.

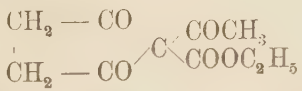
Analyse des Platinsalzes:
0,2116 g Substanz gaben 0,0450 g Pt
0,1230 g Substanz gaben 0,0264 g Pt
Gef. Pt = 21,26, 21,46.

Auf Grund der Elementaranalysen käme der Verbindung eine Bruttoformel $C_{14}H_{14}N_2O_2$ mit dem Molekulargewichte 242 zu, die Molekulargewichtsbestimmungen deuten hingegen auf die verdoppelte Formel $C_{28}H_{28}N_4O_4$ hin, welche M = 484 fordert. Das Ergebnis der Analysen des Platindoppelsalzes endlich steht mit der Formel $(C_{14}H_{14}N_2O_2, HCl)_2PtCl_4$ bezw. $C_{28}H_{28}N_4O_4$, $2\,HCl, PtCl_4$ im besten Einklang, denn ihr zufolge müßte der Platingehalt 21,81 % betragen.

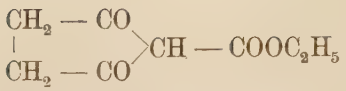
Bei Auflösung des bei der Kondensation abgespaltenen Bruttokomplexes $C_4H_8O_4 = 2\,H_2O + CH_3COOH$ oder $3\,H_2O + CH_3CO$ und eventueller Deutung der stattgefundenen Reaktion war folgendes zu beachten:

Die Verbindung ist kein Pyrazolon, kein Phenylhydrazon, kein Phenylhydrazid, enthält keine Carboxylgruppe, hat basischen Charakter, ist kein Lakton und muß den Stickstoff in zyklischer Bindung enthalten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen und des in der Einleitung geschilderten Verhaltens acylierter Acetessigester gegen Phenylhydrazin erscheint folgender Reaktionsverlauf als der wahrscheinlichste:

a) In der ersten Phase bildet sich der wahre Succinylacetessigester



b) Dieser wird indessen sofort durch das anwesende Phenylhydrazin der Acetylgruppe beraubt und es resultiert

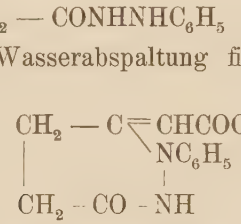


c) Dieses wird durch Phenylhydrazin in ähnlicher Weise wie der Succinylmalonester gespalten, wobei

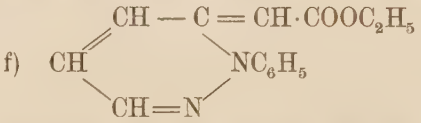
resultiert, das sich zu

d)

enolisiert. Unter Wasserabspaltung findet alsdann Kondensation zu:

e) 

statt, einer Verbindung, welche unter nochmaligem Wasserverlust und Verschiebung der entstehenden Doppelverbindung in ein Derivat des Orthodiazins[1]) übergehen kann:

f) 

Diese Verbindung endlich könnte sich im statu nascendi polymerisieren, indem zwei Moleküle unter Auflösen einer Doppelbindung zu einem Molekül zusammentreten.

Bei der Darstellung dieser bei 157° schmelzenden Verbindung aus Succinylacetessigester und Phenylhydrazin in Eisessiglösung konnte nun aus der ätherischen Lösung d) noch eine bei 214° schmelzende Substanz isoliert werden. Ihre Menge war nur gering, doch konnte festgestellt werden, daß sie die Bülowsche Reaktion, die Knorrsche Pyrazolinreaktion und die Färbung mit alkoholischem Eisenchlorid

[1]) Smith, Ann. 289, 310 (1896).

(Pyrazolonreaktion) nicht gibt. In Natronlauge ist sie löslich und fällt beim Ansäuern unverändert in Flocken wieder aus. Durch Lösen in Aceton und Fällen mit Ligroin läßt sie sich unter Substanzverlust in Form gelber Nadeln gewinnen, die bei 214—215° schmelzen. Eine Elementaranalyse der Verbindung konnte aber leider aus Substanzmangel nicht ausgeführt werden.

Die Tatsache der Entstehung von vier verschiedenen Produkten aus Bernsteinsäureacetessigester und Phenylhydrazin ist ein interessantes Beispiel für den Einfluß, welchen die äußern Bedingungen und besonders das Lösungsmittel auf den Verlauf einer Reaktion haben können. Insbesondere überraschend erscheint das gesonderte Auftreten der beiden Verbindungen vom Schmelzpunkte 143 und 157°, obwohl hier die Reaktionsbedingungen sehr gleichartige waren und lediglich die Menge des Phenylhydrazins ein wenig verändert wurde, indem von diesem Reagens einmal drei, das andere Mal zwei Moleküle zur Anwendung auf 1 Mol. Ester kamen. Es hat fast den Anschein, als ob die bei den Ketonsäureestern stattfindenden Enolisationsvorgänge nicht nur durch das Lösungsmittel, sondern auch durch in geringer Menge vorhandene Stoffe wie Phenylhydrazin weitgehend beeinflußt werden.

Succinyldiacetessigester (?).

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \\ | \\ CH_2 - CO - CH\langle \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \end{array}$$

Das bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Na-Acetessigester von den Kristallen des Bernsteinsäureacetessigesters abgesaugte Öl dürfte Succinyldiacetessigester sein. Es konnte dies nicht mit der wünschenswerten Sicherheit nachgewiesen werden, da wegen der Unreinheit des Öles eine Elementaranalyse unterbleiben mußte. Versuche zur Gewinnung eines Phenylhydrazinderivates schlugen gleichfalls fehl. In

Eisessiglösung konnte zwar die Bildung einer in langen Nadeln kristallisierenden Substanz beobachtet werden, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löste. Die Verbindung war aber so lichtempfindlich, daß sie nicht umkristallisiert werden konnte, wie auch ihre große Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln eine Reinigung verhinderte.

In Analogie mit der Existenz eines Succinyldimalonesters symmetrischer Struktur sowie (vgl. früher) eines symmetrischen Glutaryl- und Adipinyldimalonesters und Glutaryl- und Adipinyldiacetessigesters (vgl. unten) scheint es nicht unberechtigt, das Öl als symmetrischen Succinyldiacetessigester anzusehen.

2) Einwirkung von Glutarylchlorid auf Na-Acetessigester.

Man läßt zu dem in einem Rundkolben in absolut ätherischer Suspension befindlichen Na-Acetessigester (2 Mol.) das Glutarylchlorid[1]) (1 Mol.) durch den aufgesetzten Rückflußkühler langsam zutropfen, indem man den Zufluß so regelt, daß es nicht bis zum Sieden des Äthers kommt. Es tritt sofort unter schwacher Gelbfärbung und Verflüssigung des Kolbeninhaltes Reaktion ein. Nachdem alles Chlorid hinzugefügt ist, läßt man das Gemisch, das man zur bessern Durchmischung und schellern Umsetzung dann und wann umschüttelt, noch gegen vier Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Sodann gibt man so viel mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser hinzu, bis alles in Lösung gegangen ist, trennt die ätherische Schicht im Scheidetrichter ab und läßt sie, nachdem man den zum Ausschütteln der wäßrigen Schicht benutzten Äther hinzugefügt hat, zum Trocknen über wasserfreiem Glaubersalz ungefähr einen Tag lang stehen. Das Trocknen geschieht deshalb, damit das Wasser beim darauffolgenden Verdampfen des Äthers keine zersetzende Wirkung auf das Reaktionsprodukt ausüben kann. Hierauf filtriert man vom Glaubersalz ab, wäscht mit reinem, entwässertem Äther

[1]) Zur Darstellung des Glutarylchlorids s. p. 52 dieser Arbeit.

nach und destilliert diesen ab. Im Kolben verbleibt hierbei ein gelbliches, dickflüssiges Öl, aus dem der beigemengte, bei der Umsetzung unverbraucht gebliebene Acetessigester im Vakuum entfernt wird.

Die Ausbeute ist verhältnismäßig gut; so wurden von 21 g Chlorid und 45 g Na-Acetessigester 35 g Öl, das sind rund 80 % der theoretisch zu erwartenden Menge, erhalten

Ein fester Glutarylacetessigester schied sich auch bei langem Stehen des Öles nicht ab. Eine geringe Kristallabscheidung erwies sich als aus Glutarsäure bestehend.

Obgleich eine Elementaranalyse des Öles von vornherein wenig versprechend schien, wurde diese doch ausgeführt, und es zeigte sich, daß das Öl fast reiner Glutaryldiacetessigester war:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO \\ C_2H_5 \cdot OOC \end{matrix} \diagdown CH-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH \diagup \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

0,2172 g Öl gaben 0,4525 g CO_2 und 0,1378 g H_2O
0,1994 g Öl gaben 0,4168 g CO_2 und 0,1198 g H_2O

$C_{17}H_{24}O_8$	Ber. C = 57,30	H = 6,74
	Gef. C = 57,65, 57,00	H = 6,58, 6,72

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

Benzol = 17,50 g H = 51 Gefriermethode.
0,1366 g Öl gaben eine Depression von 0,129°
0,1440 g Öl gaben eine Depression von 0,124°
0,2216 g Öl gaben eine Depression von 0,198°

Mol.-Gew. Ber. 356.
Gef. M = 309, 338, 328.

Der Glutaryldiacetessigester gibt in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid sofortige Rotfärbung, ist also enolisiert. Er löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln und auch in Natronlauge und Natriumcarbonat, aus denen er beim Ansäuern wieder unverändert ausgefällt wird.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

Zur eventuellen Gewinnung eines Phenylhydrazinderivates des Glutaryldiacetessigesters wurden 3 g Öl in wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser langsam mit einer Lösung von 3,5 g Phenylhydrazin (4 Mol.) in Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Da sich aber auch bei längerem Stehen nichts abschied, wurde versucht, ob auf Zusatz von Äther, in welchem bekanntlich Hydrazone, Dihydrazone und Pyrazolone meist schwer oder ganz unlöslich sind, eine Fällung eintreten würde. In der Tat schied sich auf Zusatz von Äther eine geringe Menge gelber Kristalle ab, die, abfiltriert und mit Äther nachgewaschen, bei 215° schmolzen.

Das Filtrat wurde nun zur einen Hälfte bei Zimmertemperatur eindunsten gelassen; es schieden sich Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol rein erhalten wurden und bei 128° schmolzen. Sie lösten sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer dagegen in Wasser. Mit Eisenchlorid gaben sie in alkoholischer Lösung keine Färbung, dagegen zeigten sie die Bülowsche Reaktion, es lag also ein Phenylhydrazid vor.

0,1472 g Substanz gaben 0,3440 g CO_2 und 0,0898 g H_2O
0,1650 g Substanz gaben 0,3876 g CO_2 und 0,1038 g H_2O
0,1312 g Substanz gaben 21,1 ccm N bei 16° und 753 mm

In Prozenten ausgedrückt:

C = 63,92, 64,06 H = 6,45, 7,04 N = 18,48.

Diese Werte stimmten mit denen für Glutarylbisphenylhydrazid, für das die Substanz gehalten worden war, nicht überein. Es konnte demnach nur noch Acetylphenylhydrazid[1]) (C = 64,00, H = 6,67, N = 18,67) sein, das hier also in der Kälte entstanden war, wie auch der Schmelzpunkt bestätigte.

[1]) Fischer, Ann. 190, 129 (1878); Just, Ber. 19, 1202 (1886).

Die andere Hälfte der Eisessiglösung wurde mit Wasser versetzt. Es schied sich eine dunkel gefärbte Masse ab, aus der aber kein festes Produkt isoliert werden konnte.

Da in Eisessiglösung kein Phenylhydrazinderivat des Glutaryldiacetessigesters erhalten worden war, wurde der Versuch unter Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse in ätherischer Lösung angestellt. Nachdem die ätherischen Lösungen beider Komponenten vermischt worden waren, trat nach kurzer Zeit Kristallabscheidung ein, die sich aber bei weiterem Stehen kaum noch vermehrte. Die Kristalle wurden daher abgesaugt und das ätherische Filtrat mit Natronlauge versetzt. Ein großer Teil des Öles ging in diese über, die ihrerseits noch mehrere Male mit frischem Äther behandelt wurde, bis sich dieser nicht mehr färbte. Beim Abdampfen des Äthers verblieb eine gelbe Substanz, die, mit wenig Äther verrieben, beim Absaugen eine geringe Menge einer weißen Verbindung hinterließ, deren Schmelzpunkt bei 113—115° lag. Sie war unlöslich in Natronlauge, leicht löslich dagegen in konzentrierter Salzsäure. Sie gab die Bülowsche Reaktion, schwache Gelbrotfärbung mit alkoholischem Eisenchlorid und ebenso die Knorrsche Pyrazolinreaktion. Die Elementaranalyse mußte aber unterbleiben, da die Substanzmenge nicht dazu ausreichte.

Aus der alkalischen Flüssigkeit schied sich beim Ansäuern zwar ein harziges Öl ab, doch war es unmöglich, ein festes Produkt daraus zu isolieren.

Es blieb folglich zur näheren Untersuchung nur das sich anfangs aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Produkt übrig. Dieses wurde durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt und zeigte gleichfalls, wie die aus Eisessiglösung erhaltene Verbindung, den Schmelzpunkt 215—216°. Mit alkoholischem Eisenchlorid gab die Substanz keine Färbung, zeigte aber die Bülowsche Reaktion in sehr schöner Weise, weshalb von vornherein vermutet werden konnte, daß dieses nun Glutarylbisphenylhydrazid sei.

Glutarylbisphenylhydrazid.

$$CH_2\langle{}^{CH_2-CO-NHNHC_6H_5}_{CH_2-CO-NHNHC_6H_5}$$

Zum Vergleich wurde unter Anlehnung an die Darstellung anderer Säurephenylhydrazide[1]) das noch unbekannte Glutarylbisphenylhydrazid in folgender Art dargestellt:

In einem kleinen Rundkolben wurde 1 Teil Glutarsäure mit der zehnfachen Menge Wasser, 2 Teilen Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50%iger Essigsäure versetzt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach 3 bis 4 stündigem Kochen schieden sich stark gelb gefärbte Massen aus der klaren Lösung ab, deren Menge sich langsam vermehrte. Nach zirka 1 tägigem Erhitzen wurde erkalten gelassen und abfiltriert. Zur Reinigung wurde die Substanz dann aus heißem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Sie war in beiden Lösungsmitteln gleich gut löslich und fiel beim Erkalten langsam, schneller auf Zusatz von Wasser, in Form weißer oder schwach rosa gefärbter, glänzender Blättchen aus. Ihr Schmelzpunkt lag bei 217—218°. Zusammenschmelzen mit dem oben aus Glutaryldiacetessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Produkt gab keine Depression, sie waren also identisch.

0,1606 g Substanz gaben 0,3850 g CO_2 und 0,0894 g H_2O
0,1623 g Substanz gaben 25,6 ccm N bei 16° und 753 mm

$C_{17}H_{20}N_4O_2$ Ber. C = 65,38 H = 6,41 N = 17,95
Gef. C = 65,21 H = 6,23 N = 18,14

Der Glutaryldiacetessigester hat demnach bei der Behandlung mit Phenylhydrazin teilweise Aufspaltung erlitten.

$$CH_2\langle{}^{CH_2-CO-CH\langle{}^{COCH_3}_{COOC_2H_5}}_{CH_2-CO-CH\langle{}^{COCH_3}_{COOC_2H_5}} + 2\,NH_2NHC_6H_5 \longrightarrow$$

$$CH_2\langle{}^{CH_2-CONHNHC_6H_5}_{CH_2-CONHNHC_6H_5} + 2\,CH_2\langle{}^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$$

[1]) vgl. hierzu die Darstellung des Succinylphenylhydrazids und anderer von E. Fischer und Paßmore, Ber. 22, 2734 (1889).

3. Einwirkung von Adipinylchlorid auf Na-Acetessigester.

Zu der in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler befindlichen, absolut ätherischen Emulsion von Na-Acetessigester (2 Mol.) läßt man das Adipinylchlorid [1]) (1 Mol.) langsam zutropfen. Es tritt in der Kälte unter gelindem Erwärmen und schwacher Gelbfärbung Reaktion ein. Nachdem alles Chlorid hinzugetropft ist, läßt man bei Zimmertemperatur unter zeitweiligem Umschütteln zur Vollendung der Reaktion stehen, gibt dann so viel schwach schwefelsaures Wasser hinzu bis gerade eine klare Lösung entstanden ist und trennt die beiden Schichten im Scheidetrichter. Die wäßerige Schicht wird nun so lange mit frischem Äther ausgeschüttelt, bis sich dieser nicht mehr färbt, worauf man die ätherischen Lösungen vereinigt und zum Trocknen über entwässertem Glaubersalz stehen läßt. Nachdem dies zirka einen Tag lang geschehen ist, filtriert man ab, wäscht mit trocknem Äther nach und destilliert diesen ab. Im Kolben hinterbleibt dann ein schwach gelb gefärbtes Öl, aus dem im Vakuum unter 3—5 mm Druck und einer Außentemperatur des Luftbades von 100° der freie Acetessigester entfernt wird. Das verbleibende Öl gießt man, da es sich nicht destillieren läßt, in eine Schale. Nach einiger Zeit scheiden sich wenige Kristalle ab, die man durch ihren Schmelzpunkt (149°) leicht als Adipinsäure charakterisieren kann.

Die Ausbeute ist eine sehr gute; aus 11 g Adipinylchlorid und 24 g Na-Acetessigester erhielt ich 21 g Öl, das sind rund 88% der theoretisch möglichen Menge.

Adipinyldiacetessigester.

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CO \\ C_2H_5OOC \end{matrix}\!\!>\!CH-CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO-CH<\!\!\begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Das Öl ließ von vornherein voraussehen, daß es Adipinyldiacetessigester sein werde, während es auch hier nicht gelang, einen festen Adipinylacetessigester zu isolieren.

[1]) s. p. 55 vorliegender Arbeit.

Der Adipinyldiacetessigester löst sich infolge seiner schwach sauren Eigenschaften leicht in verdünnter Natronlauge und in Natriumcarbonat, auf Zusatz von Säuren wird er unverändert wieder ausgefällt. Mit alkoholischem Eisenchlorid gibt er bei gewöhnlicher Zimmertemperatur augenblickliche Rotfärbung, ist also stark enolisiert. Die Elementaranalyse war auch hier, wie beim Glutarylacetessigester, von Erfolg.

0,1827 g Substanz gaben 0,3882 g CO_2 und 0,1160 g H_2O
0,2088 g Substanz gaben 0,4450 g CO_2 und 0,1308 g H_2O

$C_{28}H_{26}O_8$ Ber. C = 58,23 H = 7,07
Gef. C = 57,94, 58,07 H = 7,12, 7,00

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:
Benzol = 17,50 g K = 51 Gefriermethode.
0,2096 g Öl gaben eine Depression von 0,177°
0,5360 g Öl gaben eine Depression von 0,465°

Mol.-Gew. Ber. M = 370
Gef. M = 346, 336.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig zeigte sich ein allmählicher Zerfall des Moleküles.

Eisessig = 21,10 g K = 39 Gefriermethode.
0,2100 g Öl gaben eine Depression von 0,112°
0,4226 g Öl gaben eine Depression von 0,250°
0,4226 g Öl gaben eine Depression von 0,356°, 16 Stunden. später. Gef. M = 347, 312 und 217.

Verhalten gegen Phenylhydrazin.

In dem Verhalten des Adipinyldiacetessigesters gegen Phenylhydrazin zeigte sich gleichfalls wieder die geringe Beständigkeit des Esters. Während beim Behandeln des Esters mit 4 Mol. Phenylhydrazin in ätherischer Lösung in der Kälte nur ein bei 206—207° schmelzendes Produkt isoliert werden konnte, wurde in Eisessiglösung nach 1 tägigem Stehen zunächst Abscheidung desselben Produktes, dann nach längerer Zeit aber noch einer sehr geringen Menge einer anderen Substanz beobachtet. Diese letztere wurde abfiltriert, mit Äther

nachgewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 250°, nachdem sie schon bei 230° sich dunkler zu färben und zusammenzusintern begann. Sie löste sich in Natronlauge und bei längerem Stehen auch in Natriumcarbonat. Sie gab die Bülowsche Reaktion nicht, wohl aber schmutzig grüne Färbung mit alkoholischem Eisenchlorid. Eine Elementaranalyse konnte nicht ausgeführt werden, da die Ausbeute zu gering war.

Die bei 206—207° schmelzende Substanz krtstallisierte aus heißem Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Sie war unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter dagegen in der Wärme. Sie gab die Bülowsche Reaktion in prachtvoller Weise, dagegen keine Färbung mit alkoholischem Eisenchlorid und reduzierte Fehlingsche Lösung beim Erhitzen. Diese Eigenschaften sprachen für das Vorliegen des Adipinylbisphenylhydrazids, weshalb diese bislang unbekannte Substanz zu Vergleichszwecken aus Adipinsäure und Phenylhydrazin in nachstehender Weise dargestellt wurde.

2,5 g Adipinsäure, 25 ccm Wasser, 3,5 g Phenylhydrazin und 4 g 50%iger Essigsäure wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß mehrere Stunden lang erhitzt. Hierbei schied sich das Bisphenylhydrazid nach und nach ab. Nach zirka eintägigem Kochen schied sich nichts mehr ab; es wurde erkalten gelassen und die gelbe Masse abfiltriert. Zur Reinigung wurde sie mehrere Male aus heißem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert, wobei die Substanz wie oben schließlich in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 206—207° erhalten wurde.

0,1656 g Substanz gaben 24,1 ccm N bei 10,8° und 754 mm
0,1312 g Substanz gaben 19,3 ccm N bei 13° und 760 mm
0,1088 g Substanz gaben 0,2596 g CO_2 und 0,0686 g H_2O
0,1361 g Substanz gaben 0,3215 g CO_2 und 0,0830 g H_2O

$C_{18}H_{22}N_4O_2$

Ber. C = 66,25 H = 6,74 N = 17,18
Gef. C = 65,05, 64,42 H = 7,00, 6,82 N = 17,14, 17,29.

Trotz Anwendung eines Kupfermantels und langer Erhitzungsdauer ließ sich der Kohlenstoffwert nicht erhöhen. Die Substanz dürfte aber trotzdem sowohl zufolge ihrer Darstellung als auch wegen ihrer Eigenschaften unstreitig Adipinylbisphenylhydrazid sein, dessen Entstehung aus Adipinyldiacetessigester derart erklärt werden muß:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CO - CH\langle^{COCH_3}_{COOC_2H_5} \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CO - CH\langle^{COCH_3}_{COOC_2H_5} \end{array} + 2\,NH_2NHC_6H_5 \rightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CONHNHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CONHNHC_6H_5 \end{array} + 2\,CH_2\langle^{COCH_3}_{COOC_2H_5}$$

4. Versuche mit Phtalylacetessigester.[1])

Wie schon in der Einleitung erwähnt worden ist, konnte die Annahme Bülows,[2]) daß das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Phtalylacetessigester Phtalylacetessigesterphenylhydrazon sei, nicht richtig sein, da sich der Autor selbst schon vergebens bemüht hatte, daraus das Pyrazolon zu gewinnen. Zur nähern Untersuchung der Substanz wurde daher nach Bülows Angaben erst der Phtalylacetessigester und aus diesem dann durch direktes Zusammenbringen mit Phenylhydrazin das vermeintliche Phenylhydrazon dargestellt.

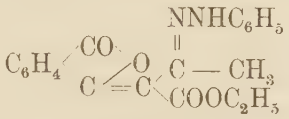
Das so gewonnene Produkt hatte den gleichen Schmelzpunkt von 236 °, wie das von Bülow erhaltene. Es löste sich ebenfals in Natronlauge und gab weder eine Färbung mit alkoholischem Eisenchlorid noch zeigte es die Bülowsche Phenylhydrazidreaktion. Weiter konnte noch konstatiert werden, daß es unter Kohlensäureentwicklung in Natriumcarbonat in Lösung ging und die Knorrsche Pyrazolin-

---

[1]) Der Ester wurde nach der Vorschrift Bülows, Ann. 236, 184 (1886), dargestellt.

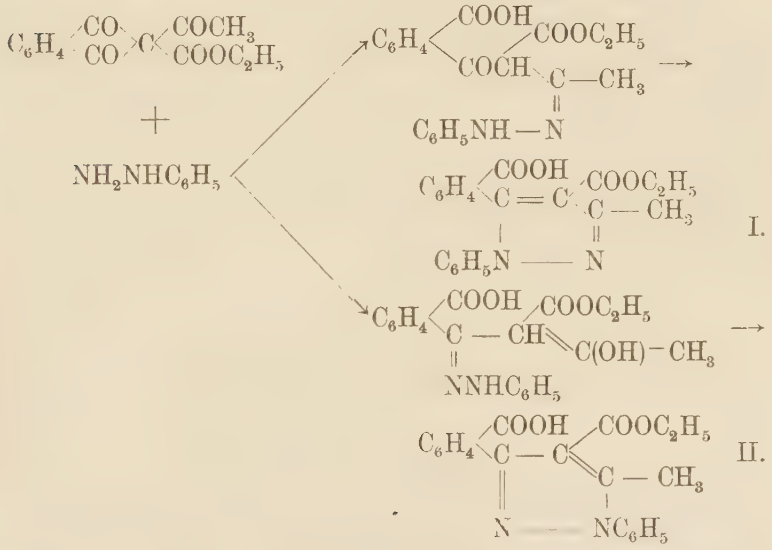
[2]) Ber. 38, 474, 1906 (1905).

reaktion gab. Der Verbindung mußte demnach jedenfalls nicht die von Bülow angenommene Formel



zuzuschreiben sein, die diese Eigenschaften nicht erklärte.

Ihre Entstehung aus einem symmetrischen Phtalylacetessigester läßt sich vielmehr durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Von diesen beiden theoretisch möglichen Reaktionsprodukten dürfte das mit I bezeichnete das wahrscheinlichere sein, da die Enolisation des Phtalylacetessigesters in der Gruppe $CH_3 - CO - C-$ stattfinden wird und sich dort daher Phenylhydrazin leicht anlagern kann.

Zum Beweise dafür, daß die Verbindung Benzoylacetessigesterpyrazol-o-carbonsäure darstellte, wurde folgender Versuch ausgeführt:

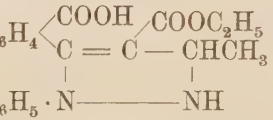
In einem Kölbchen wurden 2—3 g Benzoylacetessigesterpyrazol-O-Carbonsäure in der gerade genügenden Menge heißen

Alkohols gelöst und nach und nach die doppelte Menge des zum Eintritt von H_2 in die Verbindung erforderlichen Natriums hinzugegeben. Sodann wurde eine reichliche Menge Wasser hinzugesetzt und so lange auf dem Wasserbade weiter erhitzt, bis ungefähr aller Alkohol entfernt war. Beim Ansäuern der erkalteten, alkalischen Flüssigkeit schieden sich feine Kristalle ab. Diese wurden abgesaugt und zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst, aus dem sie nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser in kurzen Nadeln ausfielen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 230—231 °. Sie lösten sich leicht in Natronlauge und unter Kohlensäureentwicklung in Natriumcarbonat. Mit konzentrierter Schwefelsäure gaben sie auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid die den reduzierten Pyrazolen eigene Violettfärbung.

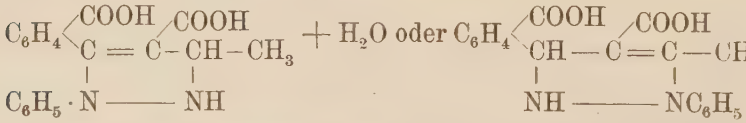
0,1526 g Substanz gaben 0,3530 g CO_2 und 0,0724 g H_2O
0,1548 g Substanz gaben 0,3576 g CO_2 und 0,0765 g H_2O
0,1596 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 14 ° und 752 mm

Gef. C = 63,09, 63,00 H = 5,50, 5,45 N = 8,27

Diese Werte stimmten für die erwartete Verbindung



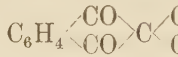
nicht, wohl aber für eine Substanz, die an Stelle der Carboxaethylgruppe eine freie Carboxylgruppe enthielt und mit 1 Mol. Kristallwasser auskristallisiert war:



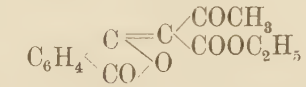
Für diese Verbindung von der Bruttoformel $C_{18}H_{16}N_2O_4 + H_2O$ werden C = 63,16, H = 5,26 und N = 8,18 % verlangt, diese Werte stimmen mit den obigen gefundenen überein. Die Substanz ist demnach 1-Phenyl-2-Methyl-3-Carbonsäure-4-Phenylcarbonsäurepyrazolin.

Versuch über das Verhalten von Phtalylacetessigester gegen Brom.

2—3 g Phtalylacetessigester wurden in der gerade genügenden Menge Eisessig in der Kälte gelöst und nach und nach die zum Eintritt von zwei Atomen in die Verbindung erforderliche Menge Brom hinzugegeben. Auf Zusatz der ersten Tropfen Brom nahm die Eisessiglösung sofort Rotfärbung an, die auch nach längerer Zeit nicht wieder verschwand. Nach ca. 36 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die Eisessiglösung in Wasser gegossen, wobei sich der Phtalylacetessigester unverändert wieder abschied. Seine wieder gewonnene Menge war die gleiche wie die, welche zum Versuche angewandt worden war. Diese Unempfindlichkeit gegen Brom läßt sich mit der symmetrischen Struktur



aber nicht mit der asymmetrischen



des Esters erklären, indem er in letzterem Falle zwei Atome Brom sicher aufnehmen müßte.

c) Versuche mit Phtalylbenzoylaceton.

Das für die folgenden Versuche erforderliche Phtalylbenzoylaceton wurde nach der Vorschrift von C. Bülow und B. Koch[1]) aus Phtalylchlorid (1 Mol.) und Na-Benzoylaceton (2 Mol.) in absolut ätherischer Lösung dargestellt. Ein Phtalyldibenzoylaceton konnte dabei, wie von den Entdeckern schon gefunden worden war, nicht isoliert werden.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylbenzoylaceton in kochendem Eisessig haben Bülow und Koch ein Produkt erhalten, das sie als Phtalylbenzoylacetondiphenylhydrazon auf Grund der Elementaranalyse betrachten. Dieses

[1]) Ber. 37, 582 (1904).

Diphenylhydrazon gab nun, wie sie berichten, die Bülowsche Phenylhydrazidreaktion „in besonders schöner Weise".

Auf Grund der Symmetrie der beschriebenen Malon- und Acetessigesterverbindungen des Succinyl- und Phtalylchlorids mußte nun das Phtalylbenzoylaceton auch symmetrisch konfiguriert sein. Mit einer solchen Folgerung stimmte aber das Resultat der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylbenzoylaceton, das von den genannten Forschern angegeben worden ist, nicht überein. Vielmehr mußte dabei, wenn keine Spaltung in Phtalyl- und Benzoylaceton eintrat, ein Phenylhydrazidpyrazol oder eine dieser ähnliche Verbindung resultieren.

Unter genauer Befolgung der von obigen Autoren angegebenen Vorschrift wurde daher der gleiche Versuch wiederholt. Trotz mehrmaliger Ausführung des Versuches konnte dabei außer Phtalylphenylhydrazid kein Reaktionsprodukt gewonnen werden, das allerdings denselben Schmelzpunkt von 181°[1]) wie das Phtalylbenzoylacetondiphenylhydrazon hatte. Das Phtalylphenylhydrazid gibt nun die Bülowsche Reaktion sehr schön und es dürfte, trotz der für Phtalylbenzoylacetondiphenylhydrazon stimmenden Werte der Elementaranalyse, sicher sein, daß die genannten Autoren auch nur diese Verbindung bei der Reaktion erhalten haben.

Es wurde deshalb auf anderem Wege ein Reaktionsprodukt des Phtalylbenzoylacetons mit Phenylhydrazin darzustellen versucht:

In einem Kölbchen wurde Phtalylbenzoylaceton mit einem Überschuß von Phenylhydrazin direkt zusammengebracht. Es trat bald unter Wärmeentwicklung Reaktion ein. Damit die Erhitzung nicht allzu stark wurde und Zersetzung des Phtalylbenzoylacetons verursachen konnte, wurde durch Eintauchen in Eiswasser abgekühlt. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, wurde zur Umsetzungsvollendung noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Sodann wurde die rote

[1]) s. Anm. 4 p. 61.

harzige Masse mit Äther verrieben und abgesaugt. Auf dem Filter hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Masse, die durch Nachwaschen mit Äther noch etwas heller erhalten wurde. Zur völligen Reinigung wurde diese in heißem Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt; es schied sich so eine in weißen Tafeln kristallisierende Verbindung ab, die bei 161° schmolz.

0,1534 g Substanz gaben 0,3890 g CO_2 und 0,0800 g H_2O
0,1536 g Substanz gaben 22,1 ccm N bei 15,5° und 750 mm
0,1588 g Substanz gaben 22,4 ccm N bei 14° und 742 mm

Gef. C = 69,16 H = 5,79 N = 16,51, 16,33.

Die Verbindung löste sich langsam in Natronlauge und fiel beim Ansäuern wieder aus. Beim längern Kochen in Eisessig wurde sie zerstört und lieferte Phtalylphenylhydrazid. Mit alkoholischem Eisenchlorid zeigte sie keine Färbung, gab aber die Bülowsche Reaktion sehr gut. Die Substanz konnte daher nur Phtalylbisphenylhydrazid[1]) (C = 69,36, H = 5,20, N = 16,18) sein, das durch Spaltung des Phtalylbenzoylacetons entstanden ist. Die Erkennung als solches wurde dadurch erschwert, daß in der Literatur als Schmelzpunkt 191° angegeben ist, was jedenfalls auf einen Druckfehler zurückzuführen ist. Denn daß das aus Phtalylbenzoylaceton und Phenylhydrazin erhaltene Phtalyldiphenylhydrazid kein Isomeres des in der Literatur beschriebenen ist, wurde dadurch bewiesen, daß es keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem aus Anilidophtalimid und Phenylhydrazin dargestellten Phtalyldiphenylhydrazid gab; dieses vielmehr den gleichen Schmelzpunkt von 161° hatte.

Des weiteren ist ferner in der Einleitung schon die Rede davon gewesen, daß die Angaben von C. Bülow und B. Koch

[1]) Bei der Oxydation mit Fehlingscher Lösung konnten zwei abspaltbare Phenylhydrazinreste nachgewiesen werden:
0,1264 g Substanz gaben 0,1670 g CuO, entsprechend 59,20% — $NHNHC_6H_5$
0,1868 g Substanz gaben 0,2666 g CuO, entsprechend 63,90% — $NHNHC_6H_5$
berechnet — $NHNHC_6H_5$ = 61,85%.

sowohl hinsichtlich des Phtalylbenzoylacetondi-p-Nitrophenylhydrazons als auch des Phtalylbenzoylacetondi-p-Bromphenylhydrazons falsch sind. Diese Autoren haben, trotzdem die Werte der Elementaranalysen auf die obigen Verbindungen stimmen, diese selbst sicher nicht in Händen gehabt, sondern nur Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazid und Phtalyl-p-Bromphenylhydrazid. Zum Vergleiche wurden diese Verbindungen nicht nur aus Phtalylbenzoylaceton und p-Nitrophenylhydrazin bezw. p-Bromphenylhydrazin, sondern auch direkt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) mit p-Nitrophenylhydrazin (2 Mol.) bezw. p-Bromphenylhydrazin (2 Mol.) in alkoholischer Lösung während 3—4 Stunden auf dem Wasserbade dargestellt. Die in letzterem Falle resultierenden Substanzen hatten die gleichen Eigenschaften wie die vermeintlichen Diphenylhydrazone Bülows und gaben beim Zusammenschmelzen mit diesen keine Depression. Als einziger Unterschied wurde nur gefunden, daß der Schmelzpunkt des Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazids (=Phtalylbenzoylacetondi-p-Nitrophenylhydrazon) nicht bei 243°, sondern bei 247° und der des Phtalyl-p-Bromphenylhydrazids (=Phtalylbenzoylacetondi-p-bromphenylhydrazon) nicht bei 201°, sondern bei 205—206° liegt.

Da C. Bülow und Deseniss[1]) schon an einer andern Stelle das Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazid beschrieben haben (sie haben es durch Einwirkung von p-Nitrophenylhydrazin auf Phtalylacetylaceton gewonnen und als solches mit dem richtigen Schmelzpunkt von 247° erkannt), ist eine Elementaranalyse nicht wieder ausgeführt worden.

Das Phtalyl-p-Bromphenylhydrazid oder p-Bromanilidophtalimid ist noch nicht als solches analisiert worden, denn Bülows Analysen dieser Verbindung stimmen ja für Phtalylbenzoylacetondi-p-Bromphenylhydrazon, weshalb die Werte hier folgen mögen:

0,1524 g Substanz gaben 0,2970 g CO_2 und 0,0530 g H_2O

[1]) Ber. 39, 2275 (1906).

0,1506 g Substanz gaben 0,2914 g CO_2 und 0,0428 g H_2O
0,1614 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 16° und 754 mm

$C_{14}H_8N_2O_2Br$ Ber. C = 52,99 H = 2,84 N = 8,83
Gef. C = 53,15, 52,77 H = 3,70, 3,16 N = 8,91

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:
Benzol = 17,60 g, K = 26, Siedemethode.

0,1469 g Substanz gaben eine Erhöhung von 0,064°
0,2892 g Substanz gaben eine Erhöhung von 0,134°

Mol.-Gew. Ber. M = 317
Gef. M = 339, 319

Besonders hervorgehoben sei noch, daß Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazid als auch Phtalyl-p-Bromphenylhydrazid die Bülowsche Phenylhydrazidreaktion nicht geben.

II. Einwirkung von Phtalylglycylchlorid auf Na-Acetessigester.

Die Aminosäurechloride sind zum ersten Male von E. Fischer[1]) gelegentlich der Ausarbeitung von Methoden zum Aufbau der Polypeptide dargestellt und zur Synthese benutzt worden. Ihre Darstellung ist aber keine besonders bequeme. Wenige Jahre später zeigte dann S. Gabriel,[2]) daß sich mit den leichter zugänglichen Phtalylaminosäurechloriden dieselben Reaktionsprodukte erhalten lassen, wie mittels Aminosäurechloriden vorauszusehen sind. Man braucht nur nachträglich den Phtalylrest durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure abzuspalten.

Es lag nun nahe, diese Phtalylaminosäurechloride auch mit den Natriumverbindungen des Malonesters und Acetessigesters zur Reaktion zu bringen. Als erstes Phtalylaminosäurechlorid wurde das Phtalylglycylchlorid[3]) zur Untersuchung herangezogen. Da jedoch S. Gabriel[4]) die Darstellung des Phtalylglycylmalonesters inzwischen veröffentlicht hatte, sind nur die Phtalylglycylacetessigester dargestellt und untersucht worden.

Phtalylglycylchlorid und Na-Acetessigester setzen sich in absolut benzolischer oder ätherischer Suspension leicht miteinander um. Der Reaktionsverlauf ist aber verschieden, je nachdem, ob man in der Kälte oder in der Wärme arbeitet. Erhitzen begünstigt die Bildung von C-Phtalylglycylacetessig-

---

[1]) Ber. 37, 3070 (1904); 38, 605, 2914 (1905); 39, 544 (1906); 38, 2926 (1905); 39, 1276 (1906).

[2]) Ber. 40, 2647 (1907); 41, 242, 513, 1127, 2010 (1908).

[3]) Ber. 40, 2648 (1907); 41, 242 (1908).

[4]) Ber. 42, 1238 (1909).

ester, beim Arbeiten in der Kälte hingegen entstehen noch O- und Di-Phtalylglycylacetessigester, während nebenher die Ausbeute noch durch Entstehung harziger Produkte vermindert wird. Zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute an Phtalylglycylacetessigester empfiehlt sich folgende Darstellungsweise:

In die absolut ätherische Emulsion von Na-Acetessigester, die auf dem Wasserbade zum schwachen Sieden erhitzt ist, läßt man das Phtalylglycylchlorid (1 Mol.) langsam eintropfen. Schon auf Zusatz der ersten Tropfen tritt starke Gelbfärbung und Schrumpfen des Na-Acetessigesters ein. Nachdem man alles Chlorid hinzugegeben hat, erhält man zur Vollendung der Reaktion noch ca. 3 Stunden im Sieden. Sodann läßt man erkalten und saugt den Äther auf dem Büchnerschen Trichter ab. Auf dem Filter hinterbleibt dabei eine voluminöse gelbe Masse, die Natriumverbindung des Phtalylglycylacetessigesters, gemischt mit Kochsalz. Man löst diese in kaltem Wasser und fällt den Phtalylglycylacetessigester durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure aus. Man filtriert die abgeschiedenen feinen Kristalle ab und löst sie in möglichst wenig heißem Alkohol. Aus dieser alkoholischen Lösung kristallisiert dann beim Erkalten der neue Ester in kurzen gelben Prismen aus, die man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol reinigt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 136—137°.

0,2052 g Substanz gaben 0,4570 g CO_2 und 0,0858 g H_2O
0,1562 g Substanz gaben 0,3480 g CO_2 und 0,0682 g H_2O
0,1857 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 16° und 746 mm

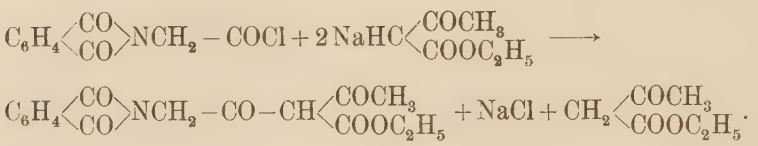
$C_{10}H_{15}NO_6$	Ber. C = 60,57	H = 4,73	N = 4,41
	Gef. C = 60,76, 60,74	H = 4,84, 4,65	N = 4,65

Aus der ätherischen Lösung läßt sich nach Abdampfen des Äthers neben Acetessigester kein Reaktionsprodukt gewinnen.

Die alkoholische Lösung des Phtalylglycylacetessigesters wird durch Eisenchlorid rot gefärbt, besonders bei gelindem

Erwärmen. In Eisessig löst sich der Ester in der Kälte unverändert; beim längeren Stehen, vor allem aber beim Kochen mit Eisessig, wird er zersetzt.

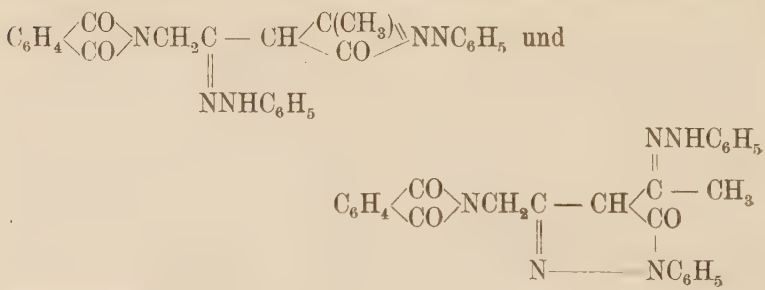
Der Verlauf der Umsetzung zwischen Phtalylglycylchlorid (1 Mol.) und Na-Acetessigester (2 Mol.) ist also folgender:



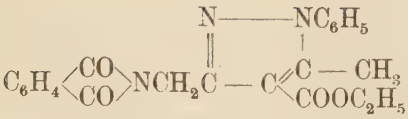
Die entstandene Natriumverbindung wird dann durch verdünnte Säure in wäßriger Lösung zersetzt, wobei der freie Ester resultiert.

Die doppelte Menge Na-Acetessigester ist nach Claisen[1]) bei der Einwirkung einbasischer Säurechloride auf den Ester zur Vermeidung von Nebenprodukten erforderlich. Die Ausbeute an Phtalylglycylacetessigester ist trotzdem aber noch weit entfernt, eine quantitative genannt zu werden; aus 20 g Chlorid wurden nur 13 g Ester, gleich 46 % der Theorie, erhalten.

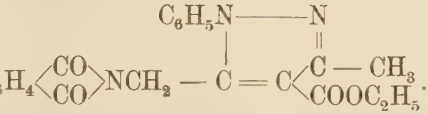
Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylglycylacetessigester konnte entweder Phenylhydrazonpyrazolon- oder Pyrazolbildung eintreten, wobei von jedem Derivat wieder zwei verschiedene Produkte möglich sind:



[1]) Ann. 291, 72 (1896).



und



Es konnte jedoch bloß Pyrazolbildung nachgewiesen werden, und zwar gelang es auch, beide Isomere zu isolieren:

Zu ihrer Darstellung wurde der Ester in der Kälte in Alkohol oder Eisessig gelöst und eine äquimolekulare Menge Phenylhydrazin in dem gleichen Lösungsmittel langsam hinzugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit Wasser versetzt, wodurch die Pyrazole als bald erstarrende Öle ausgefällt wurden. Zur Reinigung wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich nun erst das bei 168° und später das bei 138° schmelzende Pyrazol aus. Ferner konnte noch beobachtet werden, daß das bei 138° schmelzende Produkt vorwiegend in alkoholischer Lösung der Komponenten, das bei 168° schmelzende hingegen besonders in Eisessiglösung entstand. In ihrem Verhalten zeigten sie sich einander gleich:

Sie reduzierten keine Fehlingsche Lösung und lösten sich nicht in Natronlauge. Mit alkoholischem Eisenchlorid gaben sie hellrote Färbung, sie zeigten ferner die Knorrsche, aber keine Bülowsche Reaktion.

Ihre Analysen ergaben folgende Werte:

Substanz vom Fp. = 138°.

0,1506 g Substanz gaben 0,3716 g CO_2 und 0,0704 g H_2O
0,1380 g Substanz gaben 13,0 ccm N bei 16° und 752 mm

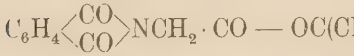
$C_{22}H_{19}N_3O_4$ Ber. C = 67,86 H = 4,88 N = 10,79
Gef. C = 67,48 H = 5,22 N = 10,81

Substanz vom Fp. = 168°.

0,1246 g Substanz gaben 0,3080 g CO_2 und 0,0580 g H_2O
0,1578 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 14° und 752 mm

$C_{22}H_{19}N_2O_4$ Ber. C = 67,86 H = 4,88 N = 10,79
C = 67,49 H = 5,17 N = 10,71.

O-Phtalylglycylacetessigester.

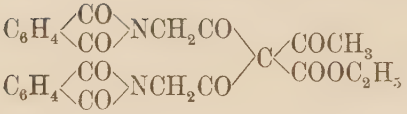


Der o-Ester entsteht in geringer Menge, wie schon erwähnt, besonders leicht beim Arbeiten in der Kälte. Er findet sich dann in dem von oben erwähnten Salzgemisch abgesaugten Äther (Benzol) und kristallisiert nach Abdampfen des Lösungsmittels aus dem verbleibenden Acetessigester beim Stehen langsam aus. Er bildet nach dem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol farblose bei 97—98° schmelzende Kristalle. In Natronlauge ist er, im Gegensatz zum C-Phtalylglycylacetessigester nicht löslich und gibt keine Rotfärbung mit alkoholischem Eisenchlorid.[1])

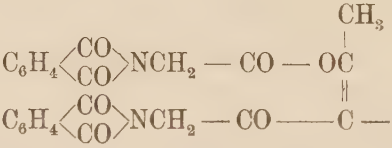
0,1486 g Substanz gaben 0,3280 g CO_2 und 0,0656 g H_2O
0,1462 g Substanz gaben 0,3266 g CO_2 und 0,0648 g H_2O

$C_{16}H_{15}NO_6$ Ber. C = 60,57 H = 4,73
Gef. C = 60,19, 60,55 H = 4,90, 492.

Diphtalylglycylacetessigester.



oder



Der Diphtalylglycylacetessigester konnte ebenfalls nur bei in der Kälte stattgefundener Umsetzung von Phtalyl-

[1]) Nur beim längeren Erhitzen konnte schwache Rotfärbung beobachtet werden.

glycylchlorid mit Na-Acetessigester isoliert werden. Er ist in Äther und Wasser unlöslich und findet sich dann der aus Kochsalz und Natrium-Phtalylglycylacetessigester bestehenden Salzmasse beigemengt. Durch Auflösen dieser Stoffe in Wasser kann er ohne Mühe gewonnen werden. Er ist leicht löslich in heißem Alkohol und kristallisiert beim Erkalten in langen, bei 157—158° schmelzenden Nadeln aus. Er ist unlöslich in Natronlauge und gibt mit alkoholischem Eisenchlorid nur schwache und allmählich entstehende Rotfärbung.

0,1524 g Substanz gaben 0,3458 g CO_2 und 0,0588 g H_2O
0,2216 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 16° und 741 mm

$C_{26}H_{20}N_2O_3$	Ber. C = 61,90	H = 3,97	N = 5,55
	Gef. C = 61,88	H = 4,07	N = 5,81.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

1. Es konnte festgestellt werden, daß Succinylchlorid mit Na-Malonester als wahres Säuredichlorid $C_2H_4\langle^{COCl}_{COCl}$ reagiert. Dies wurde bewiesen durch die Synthese eines symmetrischen Succinyldimalonesters und den einwandfreien Nachweis der symmetrischen Struktur des sogen. Succinylmalonesters.

2. Auch die Umsetzung des Succinylchlorids mit Na-Acetessigester lieferte Ergebnisse, welche auf eine symmetrische Struktur des Säuredichlorids hinweisen.

3. Glutarsäurechlorid und Adipinchlorid geben sowohl mit Na-Malonester als auch Na-Acetessigester lediglich Verbindungen der Formel

$$(CH_2)n\langle^{CO-CH\langle^{COOC_2H_5}_{X}}_{CO-CH\langle^{X}_{COOC_2H_5}} \qquad (X = COCH_3 \text{ oder } COOC_2H_5).$$

4. Die übliche asymmetrische Konfiguration des Phtalyl-Malonesters, -Acetessigesters und -Benzoylacetons wird durch die bisherigeu Beweise nicht gestützt. Es konnte vielmehr durch das Verhalten dieser Verbindungen gegen Phenylhydrazin usw. sehr wahrscheinlich gemacht werden, daß ihnen symmetrische Struktur zukommt und sie sich von einem symmetrischen Phtalylchlorid ableiten müssen.

5. Das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylacetessigester erhaltene Produkt, welches C. Bülow als Phtalylacetessigesterphenylhydrazon beschrieben hat, konnte als Benzoylacetessigesterpyrazol-o-Carbonsäure charakterisiert werden.

6. Das Phtalylbenzoylacetonbisphenylhydrazon von C. Bülow und B. Koch wurde als Phtalylphenylhydrazid erkannt.

7. Ebenso konnte nachgewiesen werden, daß das von den gleichen Autoren beschriebene Phtalylbenzoylacetonbis-p-Nitrophenylhydrazon und das Phtalylbenzoylacetonbis-p-Bromphenylhydrazon nicht diese Verbindungen, sondern Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazid und Phtalyl-p-bromphenylhydrazid darstellen.

8. p-substituierte Phenylhydrazide geben die Bülowsche Reaktion nicht.

9. Die von Hötte als symmetrisches Phtalylbisphenylhydrazid beschriebene Verbindung schmilzt bei 161° und nicht bei 191°.

10. Im Verlaufe der Arbeit wurden nachstehende Verbindungen neu oder nach neuer Methode dargestellt:

A. Neue Substanzen:

Succinylmalonester, Fp. = 68°.
Succinylmalonesterphenylhydrazidpyrazolon, Fp. = 177°.
Succinyldimalonester, Oel.
Succinyldimalonesterdipyrazolon, Fp. = 187°.
Glutaryldimalonester, Oel.
Glutaryldimalonesterdipyrazolon, Fp. = 118°.
Adipinyldimalonester, Oel.
Adipinyldimalonesterdipyrazolon, Fp. = 124°.
Bernsteinsäureacetessigester, Fp. = 82°.
Bernsteinsäureacetessigesterpyrazol, Fp. = 143°.
Phenylhydrazinsalz des Bernsteinsäureacetessigesterdiphenylhydrazons, Fp. = 138°.
Substanz aus Bernsteinsäureacetessigester mit 2 Mol. Phenylhydrazin, Fp. = 157°.
Succinyldiacetessigester (?), Oel.
Glutaryldiacetessigester, Oel.
Glutarylbisphenylhydrazid, Fp. = 217—218°.
Adipinyldiacetessigester, Oel.
Adipinylbisphenylhydrazid, Fp. = 206—207°.

1-Phenyl-3-Methyl-4-Carbonsäure-5-Phenylcarbonsäurepyrazolon, Fp. = 231°.
C-Phtalylglycylacetessigester, Fp. = 136—137°.
C-Phtalylglycylacetessigesterpyrazol, Fp. = 138°.
C-Phtalylglycylacetessigesterpyrazol, Fp. = 168°.
O-Phtalylglycylacetessigester, Fp. = 97—98°.
Diphtalylglycylacetessigester, Fp. = 157—158°.

B. Auf anderem Wege dargestellte Verbindungen.

Succinylbisphenylhydrazid, Fp. = 217—218°.
Adipinsäurediamid, Fp. = 220°.
Adipinsäuredianilid, Fp. = 245°.
Phtalylbisphenylhydrazid, Fp. = 161°.
Phtalylphenylhydrazid, Fp. = 179—181°.
Phtalyl-p-Nitrophenylhydrazid, Fp. = 247°.
Phtalyl-p-Bromphenylhydrazid, Fp. = 205—206°.

11. Phtalylglycylchlorid reagiert mit Na-Acetessigester in der erwarteten Weise unter Bildung eines C-, eines O- und eines Di-Phtalylglycylacetessigesters.

12. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf C-Phtalylglycylacetessigester konnten zwei isomere Pyrazolderivate gewonnen werden.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Paul Lungwitz, evangelischer Konfession, wurde am 13. Oktober 1886 in Seelitz bei Rochlitz als Sohn des Gutsbesitzers Wilhelm Lungwitz geboren. Meine Vorbildung erhielt ich in der Volksschule meines Geburtsortes, der städtischen Realschule zu Rochlitz und dem städtischen Realgymnasium zu Borna, das ich Ostern 1906 mit dem Reifezeugnis verließ. Seit dieser Zeit studiere ich Chemie. In meinem ersten Semester war ich an der Technischen Hochschule zu München, die folgenden bis jetzt an der Universität Leipzig immatrikuliert.